

THESE

présentée devant l'Université de Nancy I
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Yves DUSAUSOY
Maître - Assistant

CONFORMATIONS ET CONFIGURATIONS MOLECULAIRES DE DERIVES DU BENZENE THIOPHENE OU TROPILIDENE CHROME TRICARBONYLE

Soutenue le Mars 1972 devant la Commission d'Examen

MM. J. BOLFA, Professeur à l'Université de Nancy I

Président

J. WYART, Membre de l'Institut, Professeur à
l'Université de Paris.....

J. TIROUFLET, Professeur à l'Université de Dijon

Examineurs

R. KERN, Professeur à l'Université de Marseille

J.L. RIVAIL, Professeur à l'Université de Nancy I

J. PROTAS, Professeur à l'Université de Nancy I

Rapporteur



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551928_0024

THESE

présentée devant l'Université de Nancy I
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Yves DUSAUSOY
Maître - Assistant

CONFORMATIONS ET CONFIGURATIONS MOLECULAIRES
DE DERIVES DU BENZENE THIOPHENE OU TROPILIDENE
CHROME TRICARBONYLE

Soutenue le Mars 1972 devant la Commission d'Examen

MM. J. BOLFA, Professeur à l'Université de Nancy I	Président
J. WYART, Membre de l'Institut, Professeur à l'Université de Paris.....	
J. TIROUFLET, Professeur à l'Université de Dijon	
R. KERN, Professeur à l'Université de Marseille	Examineurs
J.L. RIVAIL, Professeur à l'Université de Nancy I	
J. PROTAS, Professeur à l'Université de Nancy I	Rapporteur



A mes parents

A ma femme

A mes enfants

A Monsieur le Professeur PROTAS
pour la bienveillante et attentive sol-
licitude avec laquelle il a dirigé ce
travail. Ses critiques et suggestions
judicieuses m'ont été des plus pré-
cieuses.

Je tiens également à exprimer ma vive reconnaissance à Monsieur le Professeur TIROUFLET pour les nombreuses et fructueuses discussions qui témoignent de l'intérêt qu'il a porté à cette étude. Le présent travail est le fruit d'une étroite association de son Laboratoire et de celui de Monsieur le Professeur PROTAS.

Je suis très sensible au grand honneur que me fait Monsieur le Professeur WYART, membre de l'Institut, d'avoir bien voulu consacrer une partie de son temps à venir juger ce travail.

Je tiens également à remercier très vivement Monsieur le Professeur KERN pour avoir bien voulu participer à mon Jury de Thèse. Je n'oublie pas qu'il m'enseigna la cristallographie et dirigea mes premiers travaux de recherches.

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur le Professeur RIVAIL pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour les critiques fructueuses qu'il formula pour une partie de ce mémoire.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur BOLFA qui s'est toujours intéressé à mes recherches et les a toujours facilitées. Il me fait de surcroît l'honneur d'accepter la présidence du Jury de cette Thèse.

C'est par ailleurs pour moi un bien agréable devoir de remercier les Chercheurs du Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Dijon, Messieurs BESANCON et GUILARD qui m'ont toujours apporté leur aide généreuse. Que Monsieur RINALDI du Laboratoire de Chimie Théorique de la Faculté des Sciences de Nancy reçoit mes sincères remerciements pour sa collaboration précieuse à une partie du travail présentée dans ce mémoire.

La sympathique ambiance et la cohésion de l'équipe de recherche du Professeur J. PROTAS ont grandement facilitées la réalisation de ce travail. Une collaboration efficace et des échanges de vue fructueux font qu'il m'est agréable d'associer Messieurs COURTOIS et AUBRY dans une même et amicale pensée. Je ne saurais oublier Monsieur GINDT qui s'est proposé si aimablement pour relire ce manuscrit.

Je n'aurai garde enfin d'oublier l'ensemble du personnel technique qui par sa compétence et son habileté à beaucoup contribué à la bonne marche de mes travaux et à la réalisation de cet ouvrage. Que Mesdames PALIN, CLASQUIN, VIRIOT, Mademoiselle KAYSER et Messieurs BAYEUL, BOURDON, DARRENOUGUE et SZCZYHEL en soient cordialement remerciés.

INTRODUCTION

Avec la première synthèse du benzène chrome tricarbonyle, isolé en 1957 par FISCHER et OFELE, s'ouvre une nouvelle voie dans la série des métallocènes. L'intérêt immédiat que suscite cette nouvelle série de complexes s'explique par la possibilité de faire correspondre une structure métallocénique à toute structure aromatique. La présence de la coordination métal-substrat s'accompagne alors de modifications spécifiques des propriétés du substrat organique qui peuvent se manifester par des modifications de la réactivité du substrat lui-même mais également par des conséquences d'ordre stéréochimique. En effet l'introduction de $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sur les composés aromatiques amène une caractéristique structurale essentielle : une troisième dimension à la chimie aromatique.

Si l'on compare les dérivés dissymétriques ortho ou méta disubstitués du benzène 1 et leurs analogues 2, la présence du métal assure un marquage stéréochimique. Tous les dérivés de type 2 peuvent en effet théoriquement exister sous deux configurations inverses et sont donc en principe dédoublables (figure 1).

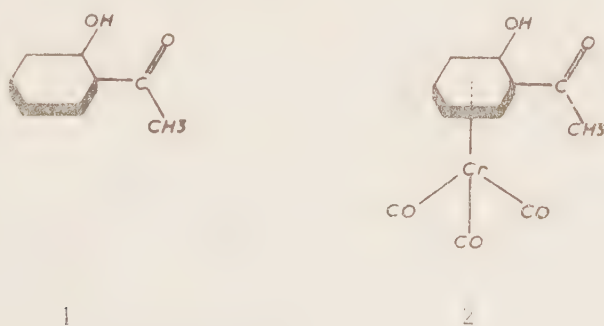
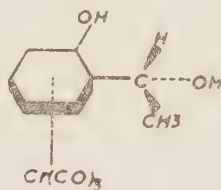


figure 1

Par ailleurs, de nombreuses réactions tentées sur les formes racémiques apparaissent diastéréogènes. Il suffit que la structure finale présente les trois caractéristiques suivantes :

- un marquage latéral par complexation
- une substitution dissymétrique du substrat
- une asymétrie carbonnée sur la chaîne latérale.

Si l'on soumet par exemple une cétone de type 2 à une réduction par les hydrures doubles ou si on les oppose aux réactifs de GRIGNARD, on peut obtenir des alcools de type 3 (figure 2).



3
figure 2

On peut donc par de telles réactions théoriquement accéder aux couples de diastéréoisomères suivants : (figure 3).

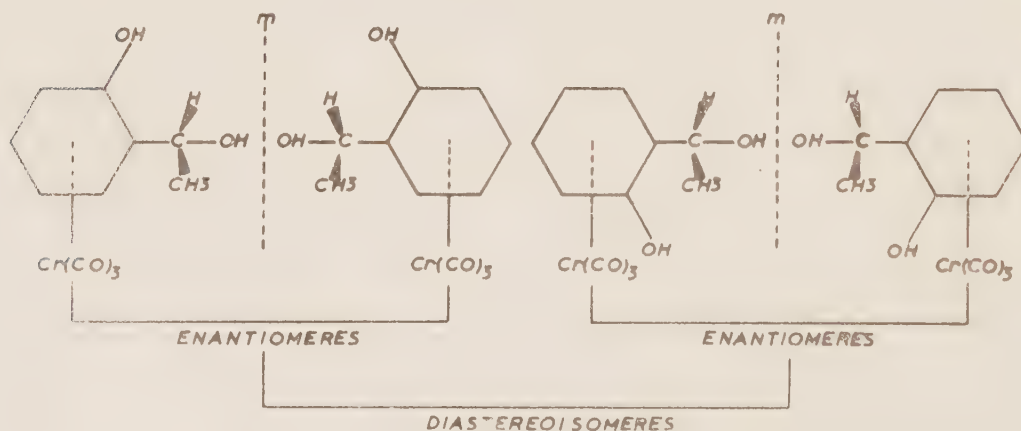


figure 3

Dans ces composés, il existe deux éléments d'asymétrie :

- le carbone fonctionnel de la fonction alcool (asymétrie centrée)
- le reste métallocénique (asymétrie plane).

L'attribution d'une structure stéréochimique aux différents couples d'alcools diastéréoisomères obtenus par synthèse magnésienne ou réduction par les hydrures à partir des cétones de type 2 peut se faire par différentes méthodes plus ou moins rapides et sûres. (BESANCON 1971).

A) La méthode la plus utilisée se base essentiellement sur la stéréospécificité de la réaction qui se manifeste par un contrôle stérique de l'induction asymétrique. Cette réaction conduit à un alcool diastéréoisomère prépondérant et à un alcool diastéréoisomère minoritaire caractérisés par des points de fusion différents. Cette méthode a été utilisée pour les alcools secondaires de type 3 et 4 (figure 4.).

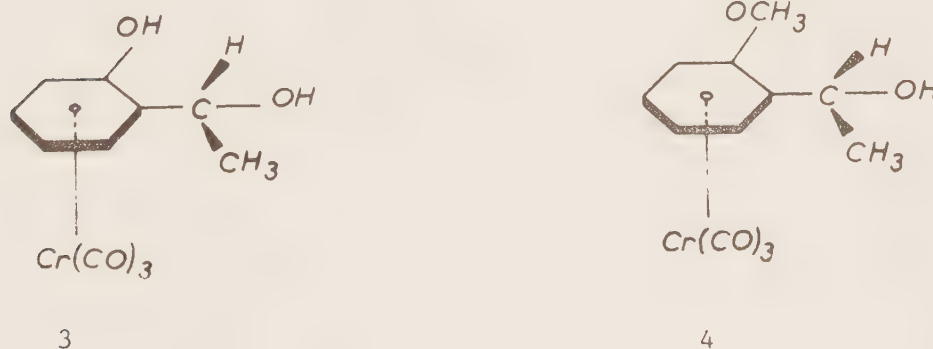


figure 4

En série racémique (cétone R + cétone S) la stéréospécificité est franche lorsque l'on utilise la synthèse magnésienne, elle est beaucoup moins marquée dans la réduction par les hydrures. Mais

dans les deux cas l'identification des alcools obtenus est toujours très délicate car elle se base sur des hypothèses de conformations privilégiées de complexes intermédiaires inaccessibles. (BESANCON 1969)

En série active (cétone R ou cétone S) en supposant acquis le dédoublement de la cétone de départ, l'attribution d'une stéréochimie aux différents alcools obtenus, devient possible en établissant séparément la configuration absolue des deux centres chiraux. Mais les méthodes utilisées conservent une marge d'incertitude importante. Celle-ci ne peut être levée définitivement que par étude cristallographique. L'objet du second chapitre de ce travail est donc de déterminer par analyse structurale aux rayons X, la configuration absolue d'un diastéréoisomère actif de l'alcool métoxy 2 (hydroxy-1'éthyl) benzène chrome tricarbonyle et les configurations relatives des énantiomères des cétones de départ O-méthoxyacétyl benzène chrome tricarbonyle et O-hydroxy acétyl benzène chrome tricarbonyle.

B) L'approche citée ci-dessus se basant sur la stéréospécificité de la réaction est longue et délicate. Les méthodes spectroscopiques utilisant le rayonnement infra-rouge ou la résonance magnétique nucléaire, sont par contre rapides et se prêtent particulièrement bien à la détermination de la configuration des alcools tertiaires, ayant un noyau benzénique comme substituant sur le carbone fonctionnel. (figure 5).

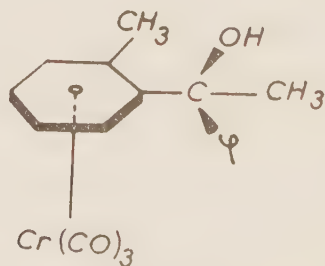


figure 5

En effet, suivant la configuration du carbone asymétrique, il peut exister une interaction entre la fonction alcool et l'atome de chrome qui se traduit par une bande d'absorption caractéristique en infra-rouge. Par ailleurs les protons du groupement méthyle, situé en ortho, peuvent être plus ou moins blindés à la fois par les deux noyaux Φ . L'étude comparative des différents spectres RMN permet alors de les localiser. La combinaison des résultats obtenus à partir de ces deux types de spectroscopie conduit à la détermination de la configuration du diastéréoisomère étudié. Toutefois ces méthodes spectroscopiques ne fournissent pas la conformation globale de la molécule. De plus elles conservent toujours une certaine marge d'incertitude. L'objet du troisième chapitre de ce travail est consacré à l'analyse critique des spectres R.M.N. en fonction des données cristallographiques pour les deux diastéréoisomères du composé O-méthyl (hydroxy 1'- Φ -propyl) chrome tricarbonyle.

C) L'intérêt suscité par cette nouvelle série de complexes benchrotréniques a conduit les chimistes à réaliser des complexes chrome tricarbonyle ayant des substrats aromatiques différents du benzène mais présentant des structures électroniques assez semblables. Le quatrième chapitre de ce travail est consacré à l'étude de configurations et de conformations d'une nouvelle série de métallocène dérivés des thiophéno (b) ou (c) tropilidènes (figure 6). Ces ligands aromatiques présentent à priori deux sites possibles pour la complexation. L'analyse R.M.N. suggère au départ que les complexes dérivés de la série (b) portent le groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sous le cycle tropilidénique et que les complexes dérivés de la série (c) portent le même groupe sous le cycle thiophénique. Il est indispensable de vérifier tout d'abord ce résultat par analyse cristallographique.

D'autre part, ce moyen d'étude permet d'établir avec précision les caractéristiques géométriques globales de ces nouveaux complexes en particulier :

- la configuration endo ou exo et la conformation axiale ou équatoriale des groupes méthyles portés par le carbone sp^3 .
- la conformation des cycles et plus particulièrement celle du cycle tropilidénique.
- la conformation du trépied $Cr(CO)_3$ dans les différents composés.
- les distances interatomiques. Ce dernier renseignement présente de toute évidence un intérêt spécifique pour l'étude de la liaison de coordination. La détermination des distances entre l'atome de chrome et les différents groupes d'atomes qui lui sont liés est en effet fondamentale pour la description des liaisons chimiques présentes dans ces complexes.

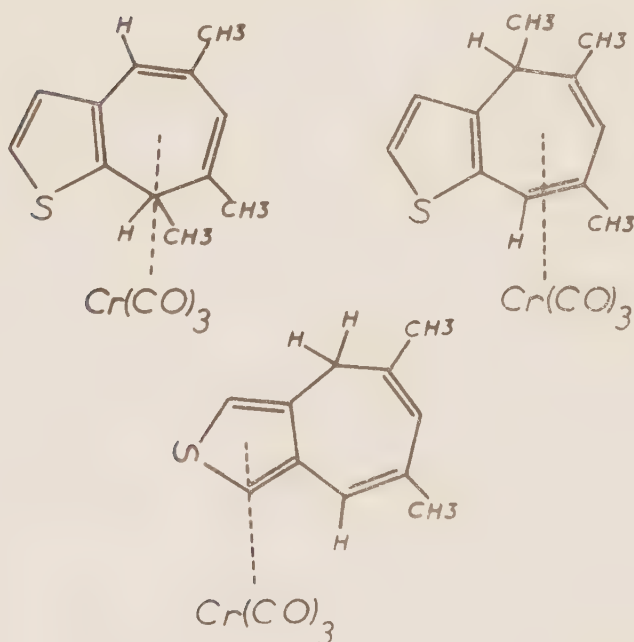


figure 6

D) Dans un cinquième chapitre nous discuterons, en fonction des données expérimentales, du problème général des différents types de liaisons dans les benchrotrènes et de l'orientation du trépied carbonyle dans ces complexes à l'état cristallin. En particulier nous essaierons d'interpréter l'anomalie apparente rencontrée pour l'un d'eux : l'acétyl benchrotrène.

Remarque : La détermination "benchrotrène" pour (BENZène CHROme TRICarbonyle) adoptée par SCHLÖGL (1967) est construite sur un mode analogue à celui utilisé par CAIS (1965) pour le cymantrène (CYclo-pentadiényl MANGanèse TRICarbonyle).

BIBLIOGRAPHIE

BESANCON - Thèse (1969) Faculté des Sciences Université de Dijon

BESANCON J ; TAINURIER G. et TIROUFLET J. *Bull. Soc. Chim.* (1971) 5
1804

FISCHER E.O. et OFELE K. *Angew. Chem.*, (1957) 69 715

MAOZ N., MANDELBAUM A. et CAIS M. *Tetrahedron Letters*, (1965) 2087

SCHLÖGL K., FALK H. et HALLER G. *Monatsch. Chem.* (1967) 98 82.

CHAPITRE I

METHODES ET TECHNIQUES UTILISEES

Ce chapitre précise les techniques expérimentales et les méthodes de calcul utilisées pour la résolution des structures cristallines décrites dans ce travail.

1.1.- ENREGISTREMENT ET MESURE DES INTENSITES DIFFRACTEES

Les intensités diffractées ont été mesurées par méthode photographique pour deux structures présentées dans ce travail et par mesure directe à l'aide d'un diffractomètre automatique à 3 cercles (NONIUS CAD3) pour les sept autres structures.

1.1.1.- *Par la méthode des films multiples,*

Nous avons utilisé une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration. Avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre chaque tache de diffraction enregistrée est mesurée en moyenne sur cinq ou six films à l'aide d'une échelle d'intensité étalonnée de 0 à 32 en progression arithmétique. La mise à l'échelle entre strates est réalisée à l'aide de clichés de la strate principale du réseau réciproque normale à l'axe de rotation. Celle-ci est enregistrée en anti-équi-inclinaison simultanément avec la strate à étudier en utilisant deux caches hémicyclindriques, mobiles, munis chacun d'une fente permettant d'isoler les deux strates.

1.1.2.- *Par mesure directe des intensités diffractées.*

Les intensités diffractées de sept structures étudiées dans ce travail ont été enregistrées sur diffractomètre automatique à trois cercles (Nonius) avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Les mesures sont faites par un compteur à scintillation. Le programme d'exploration de la demi-sphère réciproque prévoit la mesure d'une ou plusieurs taches de référence à une fréquence déterminée par l'utilisateur et que nous avons choisie égale à 50. Ces taches de référence permettent un contrôle de la fidélité de la mesure sur l'ensemble de l'enregistrement.

1.2.- CORRECTIONS APPORTEES AUX INTENSITES DIFFRACTEES.

1.2.1.- Corrections de Lorentz et de polarisation

Les intensités sont ensuite corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation à l'aide de l'expression générale (BUERGER 1960).

$$\frac{1}{L_p} = \left[\frac{4 \sin^2 \theta (1 - \sin^2 \theta) - \sin^2 \nu_0 - \sin^2 \mu + 2 \sin \nu_0 \sin \mu (1 - 2 \sin^2 \theta)}{1 - 2 \sin^2 \theta (1 - \sin^2 \theta)} \right]^{1/2}$$

où μ est l'angle d'inclinaison du faisceau de rayons X incident
 ν la hauteur angulaire de la strate étudiée au dessus du plan équatorial.
 θ l'angle de Bragg.

Dans le cas de mesures effectuées à l'aide du diffractomètre automatique les angles μ et ν sont nuls puisque la famille des plans réticulaires en position de diffraction est normale au plan défini par le faisceau incident et le faisceau diffracté de rayons X.

1.2.2.- Corrections d'absorption.

Elles n'ont été effectuées que pour les deux structures dont les mesures ont été réalisées sur chambre de Weissenberg. Les cristaux se présentent sous forme de fines aiguilles et sont orientés de manière que l'axe de rotation de la chambre coïncide avec leur allongement. La valeur du facteur de transmission μ/p pour chaque élément, en fonction de l'angle 2θ , est déterminé par interpolation linéaire des valeurs données dans le volume III des Tables Internationales de Cristallographie. Pour les structures enregistrées sur diffractomètre, les cristaux choisis sont très petits, les phénomènes d'absorption ont pu être négligés.

1.3.- DETERMINATION DES STRUCTURES CRISTALLINES

Toutes les molécules étudiées dans ce travail comportent un atome de chrome, certaines un atome de chrome et un atome de soufre. Les coordonnées fractionnaires approchées de ces atomes ont donc été déterminées à partir de l'examen des sections de la fonction de Patterson. Des sections de la fonction de densité électronique sont alors calculées en affectant au facteur de structure observé la phase du facteur de structure calculé. Pour les structures non centro-symétriques, le nombre de pics parasites est très élevé masquant les pics provenant des molécules. Il a fallu procéder à de nombreux essais avant de pouvoir les localiser. Après avoir déterminé les positions approchées de tous les atomes, l'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome, affecté d'un facteur d'agitation thermique isotrope ou anisotrope, est réalisé par une méthode de moindres carrés minimisant la fonction :

$$U = \sum \Delta_{hkl}^2 \quad \text{avec} \quad \Delta_{hkl} = K |F_{ohkl}| - |F_{chk1}|$$

La méthode de calcul utilisée ne tient compte que des termes diagonaux de la matrice des équations normales. Les composantes du tenseur d'agitation thermique pour chaque atome ont été calculées par méthode de moindres carrés à partir de la relation

$$T_a = \exp - \left[\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + \beta_{12} hk + \beta_{13} hl + \beta_{23} kl \right]$$

Pour chaque structure le facteur résiduel final est défini par la relation

$$R = \frac{\sum_{hkl} |K |F_{ohkl}| - |F_{chk1}| |}{\sum_{hkl} |KF_o|}$$

où K est un facteur de normalisation, F_o le facteur de structure

observé et F_c le facteur de structure calculé. Aucune pondération des facteurs de structure n'a été réalisée. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux fournis par les Tables Internationales de Cristallographie (Vol. II). Ils sont calculés pour chaque réflexion, par interpolation linéaire entre deux valeurs correspondant à un pas de $1/d_{hkl}$ de 0,05.

1.4.- PRECISIONS DES RESULTATS.

- Coordonnées atomiques.

L'écart-type d'une coordonnée fractionnaire est calculé par l'expression de Cruickshank (1949)

$$\sigma_v = \left[\frac{\sum_{hkl} \sigma^2(F_o) \times (\partial |F_{chk1}| / \partial v)^2}{\left[\sum_{hkl} (\partial |F_{chk1}| / \partial v)^2 \right]^2} \right]^{1/2}$$

où v représente la variable dont on calcule la variation. Dans cette expression, nous avons remplacé $\sigma^2(F_o)$ par Δ_{hkl}^2 majorant de ce fait la valeur de l'écart-type sur chaque coordonnée atomique.

- Longueurs de liaison et angles valentiels.

Dans les deux structures où nous n'avons pas une information isotrope (enregistrement sur chambre de Weissenberg) nous utilisons l'expression suivante pour calculer l'écart-type sur les distances interatomiques

$$\sigma_{dij}^2 = (\Delta x a^2 + \Delta y ab \cos \gamma + \Delta z ac \cos \beta)^2 \times \frac{\sigma^2(\Delta x)}{d_{ij}^2} \\ + (\Delta y b^2 + \Delta x ab \cos \gamma + \Delta z bc \cos \alpha)^2 \times \frac{\sigma^2(\Delta y)}{d_{ij}^2}$$

$$+ (\Delta z \ c^2 + \Delta x \ ac \cos\beta + \Delta y \ bc \cos\alpha)^2 \times \frac{\sigma^2(\Delta z)}{d_{ij}^2}$$

$$\sigma^2(\Delta x) = \sigma_{xi}^2 + \sigma_{xj}^2 \quad \Delta x = x_i - x_j$$

$$\sigma^2(\Delta y) = \sigma_{yi}^2 + \sigma_{yj}^2 \quad \Delta y = y_i - y_j$$

$$\sigma^2(\Delta z) = \sigma_{zi}^2 + \sigma_{zj}^2 \quad \Delta z = z_i - z_j$$

Lorsque l'enregistrement est fait sur diffractomètre, nous admettons que l'information est isotrope. L'écart-type atomique est alors représenté par une fonction sphérique de rayon σ (A) donnée par l'expression.

$$\sigma(A) = \frac{\sigma(x) + \sigma(y) + \sigma(z)}{3}$$

où $\sigma(x)$, $\sigma(y)$, $\sigma(z)$ sont les écarts-type exprimés en Å des trois coordonnées d'un atome. La variance sur une distance interatomique est alors donnée par (CRUICKSHANK 1953)

$$\sigma^2(AB) = \sigma^2(A) + \sigma^2(B)$$

La variance sur les angles de liaison est donnée par l'expression

$$\sigma^2(\Phi) = \frac{\sigma^2(A)}{AB^2} + \sigma^2(B) \times \left[\frac{1}{AB^2} - \frac{2\cos\Phi}{AB \times AC} + \frac{1}{BC^2} \right] + \frac{\sigma^2(C)}{BC^2}$$

où Φ est l'angle au sommet B défini par les atomes ABC.

Pour chaque structure, nous donnons les distances interatomiques, les angles de liaison, la distance de chaque atome au plan moyen benzénique, thiophénique ou tropilidénique. Celui-ci est calculé dans un repère orthonormé déduit du repère cristallin par la matrice de changement de repère

$$\begin{bmatrix} \sin\gamma & 0 & \frac{\cos\beta - \cos\alpha \cos\gamma}{\sin\gamma} \\ \cos\gamma & 1 & \cos\alpha \\ 0 & 0 & \left[\sin^2\alpha - \left[\frac{\cos\beta - \cos\alpha \cos\gamma}{\sin\gamma} \right]^2 \right]^{1/2} \end{bmatrix}$$

Le traitement numérique de l'ensemble des mesures a été réalisé à l'aide d'une chaîne de programmes mis au point au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie (Université de NANCY I) exploités sur ordinateur CII 100.70. (Publications internes au Laboratoire).

BIBLIOGRAPHIE

BUERGER M.J., *Crystal structure analysis* (1960) John Wiley N.Y.

CRUICKSHANK D.W.J., *Acta Cryst.* (1949) 2 154

CRUICKSHANK D.W.J. et ROBERTSON, *Acta. Cryst.* (1953) 6, 698

INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRISTALLOGRAPHY (1952), vol II et vol III, the Kynoch Press, Birmingham.

SYSTEME DE TRAITEMENT DES PROBLEMES CRISTALLOGRAPHIQUES REDIGE EN FORTRAN IV UTILISABLE SUR CALCULATEUR CAE 510-8K Vol. I (1968) et vol. II (1969) (Publication interne) Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie Université de NANCY I.

SYSTEME DE TRAITEMENT DES PROBLEMES CRISTALLOGRAPHIQUES REDIGE EN FORTRAN IV UTILISABLE SUR ORDINATEUR CII 100.70 (1970-1971) (Publication interne) Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie Université de NANCY I.

CHAPITRE II

CONFIGURATIONS DES CENTRES D'ASYMETRIE
DANS UNE FAMILLE D'ALCOOLS SECONDAIRES BENCHRÔTRENIQUES

II.1.- INTRODUCTION

La détermination des configurations relatives et absolues des alcools secondaires dérivés des benchrotrènes a été faite par BESANCON et TIROUFLET (1969). Pour justifier la nécessité d'une analyse cristallographique, nous rappellerons d'abord la démarche laborieuse qui a été suivie par ces auteurs.

L'accès aux alcools hydroxy ou méthoxy-2 [hydroxy-1' éthyl] benchrotrène se fait suivant la suite des réactions schématisées dans la figure 1

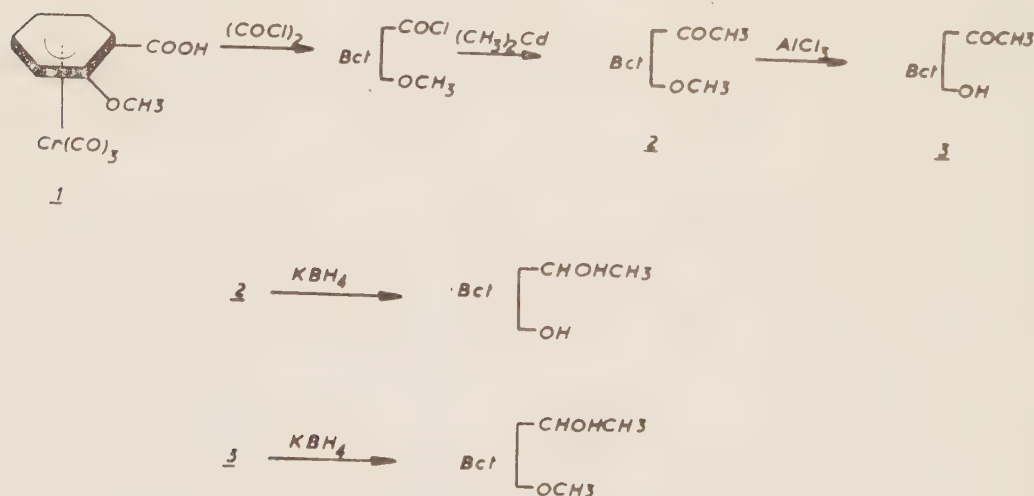


figure 1

L'acide méthoxy-2 benchrotrénoïque (F 151°) est synthétisé par hydrolyse de l'ester méthylique correspondant (F 108°) obtenu lui même par condensation de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (DABARD 1967). Cet acide de départ soumis à l'action de $(\text{COCl})_2$ conduit au chlorure d'acide correspondant. Sous l'action du di-méthyl cadmium on obtient l'O-méthoxyacétylbenchrotrène. Par déméthylation du substituant OCH_3

sous l'action de AlCl_3 , on obtient l'O-hydroxyacétylbenchrotrène. Ces deux cétones (hydroxylée ou méthoxylée) sont celles utilisées pour obtenir les alcools correspondants dans la synthèse magnésienne ou par la réduction par les hydrures.

Cette suite de réactions peut être réalisée en série racémique ou en série optiquement active en partant de l'une des formes actives de l'acide 1 dédoublée par DABARD (1967). Nous donnons les résultats dans les deux séries.

II.1.1.- Série racémique.

Si l'on utilise la synthèse magnésienne, l'action de $\text{C}_2\text{H}_5 \text{ Mg Br}$ sur la cétone hydroxylée 3 donne un seul alcool que l'on peut caractériser par son point de fusion $F = 114^\circ$. La cétone méthoxylée 2 manifeste une stéréospécificité beaucoup moins marquée, elle conduit en effet aux deux alcools diastéréoisomères attendus, le prépondérant de point de fusion $F 75^\circ$ et le minoritaire $F 104^\circ$. (figure 2).

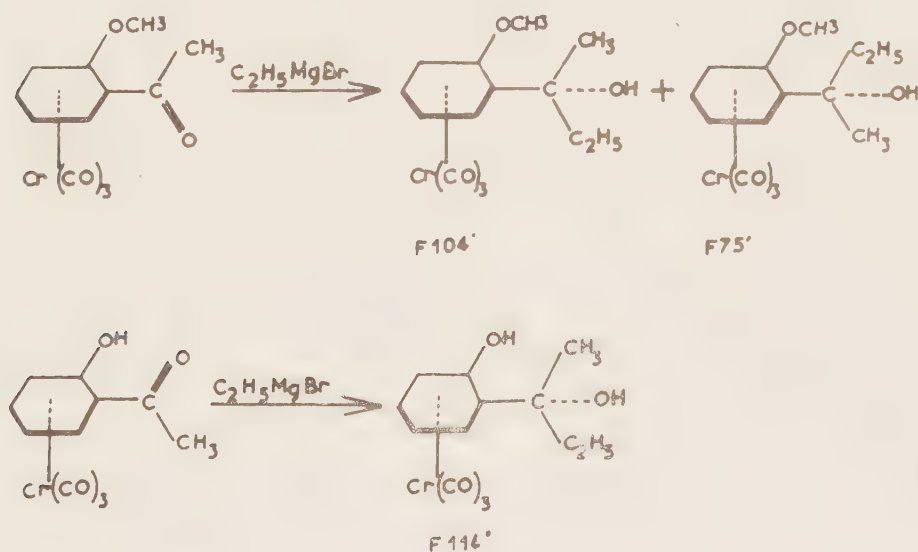


figure 2

Or d'après CRAM (1959-1963) dans l'action d'un organométallique sur une cétone qui porte en α un groupe OH ou OCH_3 , la stéréochimie du diastéréoisomère prépondérant peut être prévue en considérant un état de transition rigide avec complexation de l'atome métallique puis glissement de C_2H_5 selon le schéma de la figure 3

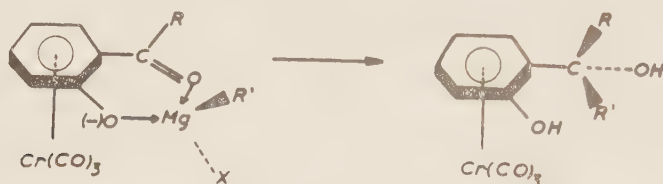


figure 3

On devrait donc s'attendre à la même stéréochimie pour l'alcool unique F 114° et le prépondérant F 75°. Or les réactions de méthylation ou de déméthylation pour passer des alcools dérivés de l'une des cétones aux alcools dérivés de l'autre cétone font apparaître une inversion de stéréospécificité.

Pour interpréter cette inversion, BESANCON et TIROUFLET ont été amenés à envisager l'existence d'une conformation privilégiée pour chacune des cétones de départ. La conformation privilégiée de la cétone hydroxylée est imposée par la chélation, la cétone méthoxylée a une conformation privilégiée inverse imposée par la répulsion dipolaire entre les deux oxygènes des deux substituants (figure 4).

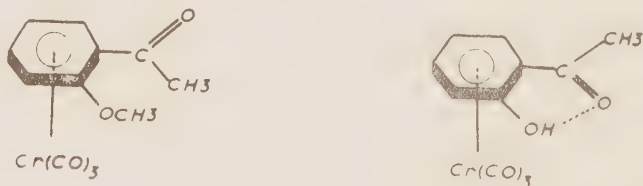


figure 4

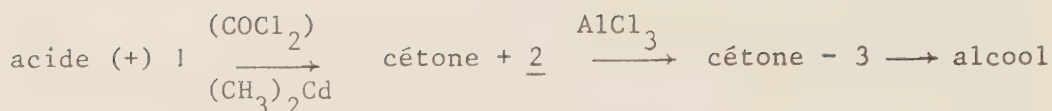
Ce raisonnement conduit alors à émettre l'hypothèse que le substrat organique engagé dans le complexe de transition a même conformation que celui de la cétone de départ.

Dans la réduction des cétones 2 et 3 par KBH_4 , la stéréospécificité n'est jamais totale. La réaction conduit dans chacun des cas aux deux alcools diastéréoisomères racémiques. On observe également une inversion de stéréospécificité lorsque l'on passe de la cétone 2 à la cétone 3. Celle-ci s'établit par méthylation sélective de l'alcool minoritaire issu de la cétone 2 qui conduit à l'alcool hydroxylé prépondérant obtenu à partir de la cétone 3.

Des résultats obtenus par BESANCON, TAINURIER et TIROUFLET (1971), en série racémique, on peut donc retenir que la différence de stéréospécificité des cétones 2 et 3 traduit un changement de configuration du complexe privilégié relatif à chaque cétone. Mais toute hypothèse retenue à priori apparaît trop fragile pour permettre une identification certaine sur le seul critère de l'isomère prépondérant. L'attribution d'une stéréochimie aux différents couples d'alcools obtenus ne peut donc se faire d'une façon certaine. Par contre les résultats obtenus en série optiquement active permettent des identifications nettement plus valables.

11.1.2.- Série active.

L'accès à la série active a pu être obtenue en partant des antipodes optiques de l'acide 1, dédoublés par DABARD (1967). On peut alors accéder aux deux formes énantiomères des cétones 2 et 3. A partir de chaque isomère d'une cétone (par exemple R), la synthèse magnésienne ou la réduction par les hydrures conduit aux deux alcools diastéréoisomères (R-S) et (R-R) qui peuvent être séparés par leur point de fusion. La filiation se fait suivant le schéma suivant :



La configuration absolue de l'alcool diastéréoisomère isolé peut alors être déterminée en établissant séparément les configurations absolues des deux groupes chiraux l'un d'origine métallo-cénique, l'autre d'origine carbonée.

II.1.2.1.- Le carbone fonctionnel

La détermination de la configuration du carbone fonctionnel de l'alcool a été résolue par BESANCON et TIROUFLET en appliquant la méthode de HOREAU (1966) qui utilise le principe de "dédou-blement cinétique partiel".

Après réaction de l'une des formes énantiomères d'un alcool secondaire sur l'anhydride α -phényl butyrique racémique, on obtient un excédent de l'un des esters et il reste après traitement convenable, un excédent de l'une des formes de l'acide α -phénylbutyrique. Le signe de cet acide renseigne sur la configuration absolue de l'alcool de départ :

"Quand on obtient l'acide α -phénylbutyrique droit, l'alcool secondaire est tel qu'un observateur ayant les pieds sur l'atome d'hydrogène et la tête sur l'hydroxyle voit le carbone le "plus encombré" à gauche".

Cette méthode a conduit BESANCON et TIROUFLET à attribuer une configuration absolue au carbone asymétrique de l'alcool (-) F 70°. Nous remarquerons toutefois avec ces auteurs que la méthode de HOREAU est une méthode empirique et que son application à la série métallo-cénique amène certaines réserves.

II.1.2.2.- La chiralité métallocénique

La détermination de la configuration absolue de la chiralité métallocénique (BESANCON et TIROUFLET, 1969) a été réalisée par différentes méthodes : comparaison de courbes de dispersion rotatoire avec des composés de configuration connue, dédoublement de l'anhydride de l'acide 1 ; par recoupement des résultats obtenus par ces différentes méthodes, il est possible de déterminer la chiralité métallocénique.

A partir de nombreuses expériences et études faites sur ce sujet, FALK et SCHLOGL (6) ont par ailleurs proposé une méthode empirique, s'inspirant des règles de BREWSTER, permettant de connaître la configuration absolue des métallocènes orthosubstitués. Celles-ci relient le signe du pouvoir rotatoire, pour la raie D du sodium, au site géométrique de l'atome métallique. Appliquées à la cétone 2 et à la cétone 3, dont les conformations privilégiées sont supposées être imposées soit par la chélation, soit par la répulsion dipolaire, elles font apparaître une inversion caractéristique déjà prévue en série racémique.

II.1.3.- Résultats.

Par toutes ces méthodes, en série optiquement active, BESANCON et TIROUFLET ont attribué aux différents acides, cétones et alcools isolés, les stéréochimies suivantes :

(+1) acide (1S) méthoxy - 2 benzoïque chrome tricarbonyle

(+2) 1S méthoxy - 2 acétylbenchrotrène

(-3) 1S hydroxy - 2 acétylbenchrotrène

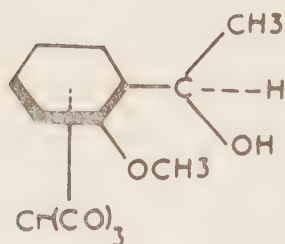
alcool F 70° (-) (1S)méthoxy - 2 [(R) hydroxy - 1' éthyl] benchrotrène

Il est important de signaler que pour le dernier complexe la démarche utilisée par BESANCON et TIROUFLET a constitué à

établir séparément les configurations absolues des deux groupes chiraux et à en déduire leur configuration relative.

Compte tenu des réserves que l'on peut faire pour l'établissement des configurations absolues par les méthodes chimiques, la configuration relative proposée amène les mêmes réserves. Il était donc indispensable d'établir par analyse radiocristallographique que la configuration absolue de l'alcool était exacte et, pour confirmer les schémas réactionnels, de vérifier les conformations privilégiées des deux cétones de départ.

II.2.- STRUCTURE DE L'ENANTIOMERE DEXTROGYRE DE LA FORME F 70°C
DU METHOXY-2 (HYDROXY 1' ETHYL) BENCHROTRENE.



II.2.1.- Partie expérimentale - Détermination de la structure

L'énantiomère dextrogyre de la forme F 70°C de cet alcool cristallise dans la tétartoédrie énantiomorphe du système hexagonal. Les paramètres cristallins déterminés sur diffractomètre automatique sont

$$a = 7,26 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad c = 39,65 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

La densité calculée est de 1,55, le nombre de molécule par maille $Z = 6$. L'examen de la présence systématique des réflexions fait apparaître une loi de type $l = 6n$ sur 001 correspondant à un axe hélicoïdal 6_1 ou 6_5 . Le groupe d'espace est donc $P6_1$ ou son énantiomorphe $P6_5$. L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur diffractomètre automatique avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. 520 réflexions indépendantes ont été mesurées puis corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation.

La position de l'atome de chrome dans la maille a été déterminée à partir de la section de la fonction de Patterson ($u, v, 1/6$). Les coordonnées de cet atome, affinées par méthode de moindres carrés, conduisent au facteur résiduel $R = 0,33$. Des

sections de densité électronique font apparaître de manière très diffuse avec de nombreux pics parasites le cycle benzénique et le trépied carbonyle. Il fallut procéder à de nombreux essais avant de les localiser. Après avoir déterminé les positions approchées de tous les atomes, l'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un coefficient d'agitation thermique anisotrope conduit au facteur résiduel $R = 0,074$. Le tableau 1 donne les valeurs des coordonnées fractionnaires et leurs écarts type. Le tableau 2 donne les composantes du tenseur d'agitation thermique de chaque atome.

II.2.2.- Conformation et empilement moléculaire (figure 5).

La conformation de la molécule est représentée sur la figure 5 qui est une projection sur le plan moyen du noyau benzénique. Dans cette structure l'interprétation des longueurs de liaison est délicate car le paramètre c est très grand (39,65 Å). La faible précision absolue que l'on a sur celui-ci entraîne des écarts-type élevés sur les longueurs calculées.

II.2.2.1.- Le trépied carbonyle.

Le trépied carbonyle correspond parfaitement à une coordination octaédrique du chrome. Les angles entre les trois vecteurs O-C-Cr sont en effet de 88° , 89° et 82° . Les distances Cr-C (carbonyle) sont comprises entre 1,82 et 1,89 Å, celles des liaisons C-O entre 1,13 et 1,18 Å mais les distances Cr-O restent sensiblement constantes et égales à 2,99 Å. Les angles entre les plans définis par les trois atomes de carbone ou les trois atomes d'oxygène avec le plan moyen du noyau benzénique sont de 178° et 179° . Ces plans sont donc bien parallèles entre eux. Enfin le trépied carbonyle est en position parfaitement éclipsée par rapport au carbone C2 porteur du substituant méthoxy et aux carbones C4 et C6.

T A B L E A U 1

Coordonnées fractionnaires et écarts - type
de l'O-méthoxy (hydroxy - 1 éthyl) chrome tricarbonyle (groupe P6₅)

	x		y		z	
Cr	0.10386	(44)	0.31083	(39)	-0.16660	(0)
C1	0.96344	(191)	0.47271	(206)	-0.19391	(51)
C2	0.01270	(245)	0.57276	(243)	-0.16070	(64)
C3	0.22069	(222)	0.64408	(219)	-0.15052	(53)
C4	0.37512	(242)	0.63647	(249)	-0.17117	(76)
C5	0.32239	(285)	0.54366	(273)	-0.20370	(58)
C6	0.10897	(263)	0.46996	(286)	-0.21550	(66)
C7	0.00944	(277)	0.05772	(277)	-0.19067	(67)
C8	0.91361	(270)	0.16181	(260)	-0.13768	(69)
C9	0.26111	(259)	0.24092	(253)	-0.14236	(59)
C10	0.73511	(302)	0.39794	(307)	-0.20481	(55)
C11	0.58864	(277)	0.16290	(274)	-0.20079	(67)
C12	0.91667	(286)	0.65327	(307)	-0.11003	(65)
O1	0.95503	(186)	0.91470	(165)	-0.20666	(44)
O2	0.77306	(204)	0.06504	(209)	-0.11684	(49)
O3	0.37483	(196)	0.19299	(208)	-0.12713	(42)
O4	0.73020	(188)	0.45455	(173)	-0.23859	(39)
O5	0.86167	(186)	0.58055	(179)	-0.14347	(37)

Tenseur d'agitation thermique de 1'O-méthoxy [hydroxy-1' éthyl] chrome tricarbonyle

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cr	0.021944	0.024153	0.000804	0.023844	-0.000851	-0.001137
C1	0.000000	0.013809	0.000855	0.029527	-0.004320	-0.001359
C2	0.054280	0.041603	0.001039	0.021263	0.006195	-0.004288
C3	0.005980	0.025586	0.001344	0.042409	-0.003736	-0.007473
C4	0.048277	0.053915	0.001768	-0.055456	0.006753	-0.011239
C5	0.008935	0.023263	0.000115	0.014743	0.012567	0.004160
C6	0.032009	0.015892	0.000000	0.039782	0.004917	0.009892
C7	0.000000	0.010196	0.000000	0.117200	-0.000369	0.015024
C8	0.031457	0.020116	0.000577	-0.006161	0.011032	0.003483
C9	0.000000	0.035233	0.002276	0.112190	-0.006825	-0.015485
C10	0.028110	0.022858	0.000000	0.062038	0.007733	0.002973
C11	0.011716	0.019491	0.000947	0.076750	0.004547	-0.000163
C12	0.055224	0.021985	0.000000	-0.010021	0.004255	0.011791
O1	0.015474	0.033149	0.001239	0.049442	-0.000633	0.001700
O2	0.049276	0.044510	0.001316	0.022949	-0.002826	0.001368
O3	0.048991	0.060195	0.001955	0.041648	0.000855	-0.014481
O4	0.036649	0.028807	0.000485	0.035038	0.004687	0.000027
O5	0.054254	0.032427	0.000344	-0.010756	-0.001029	0.002780

II.2.2.2.- Les substituants du noyau benzénique.

Les écarts des atomes O5 et C12 du groupement méthoxy au plan moyen du noyau benzénique sont suffisamment petits (0,03 Å et 0,01 Å) pour considérer que celui-ci se trouve dans le plan moyen benzène. L'interaction de type répulsion dipolaire entre l'oxygène O2 du trépied carbonyle et O5 doit donc être négligeable, la distance entre ces deux atomes étant de 3,67 Å.

Si l'on choisit comme référence, l'ensemble constitué par le plan du noyau benzénique et le trépied carbonyle, un substituant du noyau benzène est en position endo s'il est situé du même côté que le trépied carbonyle par rapport au plan du noyau benzénique, en position exo dans le cas contraire. Dans ces conditions l'oxygène de la fonction alcool est en position exo et l'éthyle associé au carbone asymétrique est endo. L'angle entre les plans définis par C1 C10 O4 et le noyau est de 99° celui défini par C1 C10 C11 avec le noyau est de 140° ; une telle disposition place l'hydrogène du carbone α en position endo. L'angle du plan C1-C10-H avec le plan benzène est alors de 20°. Les longueurs de liaison C-C du noyau sont comprises entre 1,36 et 1,45 Å. Les écarts-type élevés ne permettent pas de tirer les conclusions concernant en particulier l'influence jouée par les deux substituants méthoxy et alcool secondaire.

II.2.2.3.- Empilement moléculaire.

L'empilement moléculaire est représenté sur les projections xy et yz (*figures 6 et 7*). Les molécules se regroupent autour des axes hélicoïdaux formant une "hélice moléculaire". Si l'on se réfère aux résultats donnés par PAULING (1960) une liaison "hydrogène" a des valeurs comprises entre 2,50 et 2,80 Å. La distance la plus courte 2,92 Å entre l'oxygène de la fonction alcool d'une molécule et l'oxygène du trépied carbonyle d'une autre molécule

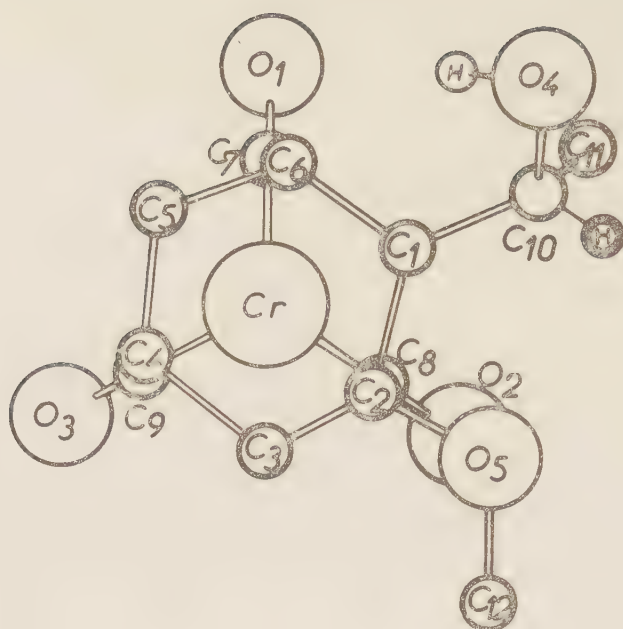


figure 5

T A B L E A U 3

		d $\text{\AA}$	$\sigma\text{\AA}$			d $\text{\AA}$	$\sigma\text{\AA}$
C1	C2	1,454	0,030	C7	O1	1,133	0,037
C2	C3	1,389	0,024	C8	O2	1,166	0,034
C3	C4	1,409	0,030	C9	O3	1,179	0,041
C4	C5	1,411	0,027	Cr	O1	3,022	0,022
C5	C6	1,441	0,027	Cr	O2	2,984	0,018
C6	C1	1,365	0,029	Cr	O3	2,991	0,025
C2	O5	1,388	0,032	Cr	C1	2,187	0,032
O5	C12	1,545	0,032	Cr	C2	2,318	0,032
C1	C10	1,480	0,037	Cr	C3	2,220	0,029
C10	O4	1,466	0,031	Cr	C4	2,203	0,018
C11	C10	1,549	0,034	Cr	C5	2,199	0,023
Cr	C7	1,894	0,029	Cr	C6	2,240	0,034
Cr	C8	1,824	0,028	O5	O2	3,662	0,033
Cr	C9	1,815	0,031	O2	C12	3,873	0,043

T A B L E A U 4

Angles de liaison de l'O - méthoxy [hydroxy 1' éthyl] benchrotrène

C1	C2	C3	113,4	1,7	Cr	C8	O2	172,7	2,8
C2	C3	C4	123,8	1,7	Cr	C9	O3	173,9	2,4
C3	C4	C5	120,4	1,9	C7	Cr	C8	87,7	1,3
C4	C5	C6	117,3	1,9	C7	Cr	C9	89,6	1,2
C5	C6	C1	119,3	1,8	C8	Cr	C9	81,6	1,3
C6	C1	C2	116,7	2,4	O1	Cr	O2	90,2	0,6
C1	C2	O5	108,6	2,1	O1	Cr	O3	87,2	0,6
C3	C2	O5	123,6	2,3	O2	Cr	O3	86,1	0,6
C2	O5	C12	116,5	1,9	C1	Cr	C2	37,8	0,9
C6	C1	C10	120,6	2,5	C2	Cr	C3	34,6	1,0
C2	C1	C10	122,7	2,3	C3	Cr	C4	38,5	1,0
C1	C10	O4	109,0	2,2	C4	Cr	C5	37,9	1,0
C11	C10	O4	107,4	2,2	C5	Cr	C6	35,5	1,1
Cr	C7	O1	173,1	2,6	C6	Cr	C1	36,7	1,0

T A B L E A U 5

Equation du plan moyen benzénique

$$0.41664x + 1.42711y + 0.58627z = 9.72634$$

Distances des atomes au plan moyen

C1	-0.006	C7	-2,903	C12	-0,161
C2	0,011	C8	-2,945	O1	-3,522
C3	-0,011	C9	-2,881	O2	-3,605
C4	0,005	Cr	-1,778	O3	-3,596
C5	0,000	C10	-0,036	O4	0,845
C6	0,000	C11	-1,433	O5	0,036

O-METHOXY (HYDROXY-4'-ETHYL) BENZCHROTRENE



figure 6

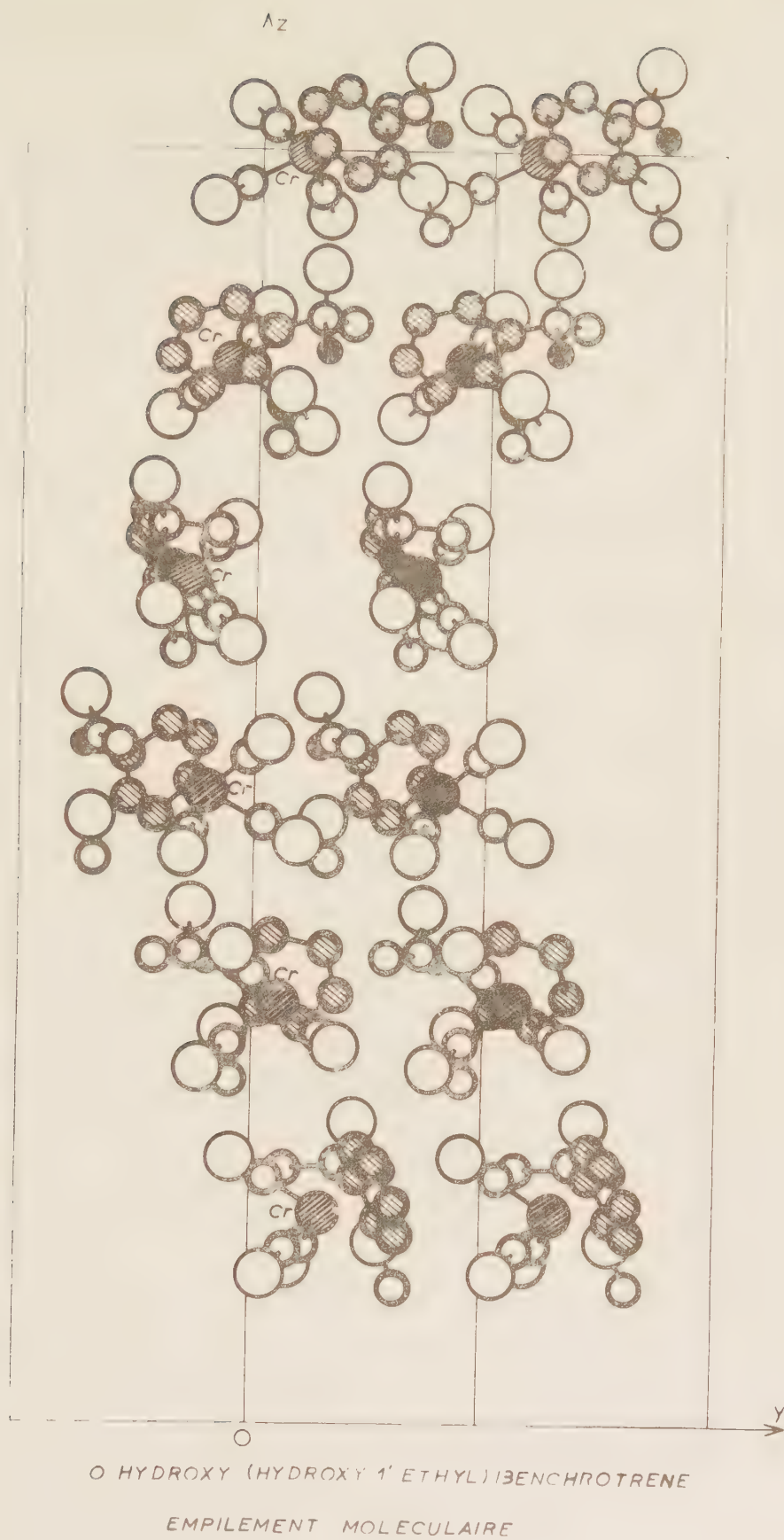


figure 7

peut correspondre à une liaison très faible de ce type. Si l'on se réfère également aux valeurs données par PAULING pour les rayons de Van der Waals de l'atome d'oxygène (1,40 Å) du radical méthyl (2,0 Å) de l'hydrogène (1,2 Å) et à la demi-épaisseur d'un noyau aromatique (1,7 Å), on trouve des distances compatibles avec l'existence d'une liaison du type Van der Waals entre les oxygènes d'un trépied carbonyle d'une molécule et le noyau benzénique d'une autre molécule ($C-O = 3,13 \text{ Å}$ et $3,27 \text{ Å}$). Par contre la distance méthyl du carbone asymétrique à l'oxygène du trépied ($3,59 \text{ Å}$) semble trop longue pour réaliser une liaison de ce type.

II.2.3.- Configuration des centres d'asymétrie de la molécule

II.2.3.1.- Nomenclature

Elle se base sur l'établissement d'un classement selon un ordre de priorité des quatre substituants du carbone asymétrique, en se fondant sur le numéro atomique Z de l'atome du groupe substituant lié au carbone α , la priorité étant donnée au substituant de nombre Z le plus élevé; en cas d'égalité, ils sont départagés par les atomes qui se présentent pour chacun d'eux en deuxième position et ainsi de suite. Si l'on regarde la molécule dans l'axe de la liaison portant le substituant classé dernier, par le côté opposé à celui-ci, la configuration est dite R si les trois autres substituants se présentent par ordre décroissant de priorité dans le sens des aiguilles d'une montre, sinon elle est dite S .

La configuration de la chiralité métallocénique se base sur les conventions adoptées par SCHLOGL (9). D'après celles-ci, le carbone nucléaire C_1 est supposé être lié à l'atome de chrome par une simple liaison. Le problème de la nomenclature d'une chiralité métallocénique donnée, se ramène alors à celle d'une chiralité tétraédrique (figure 8).

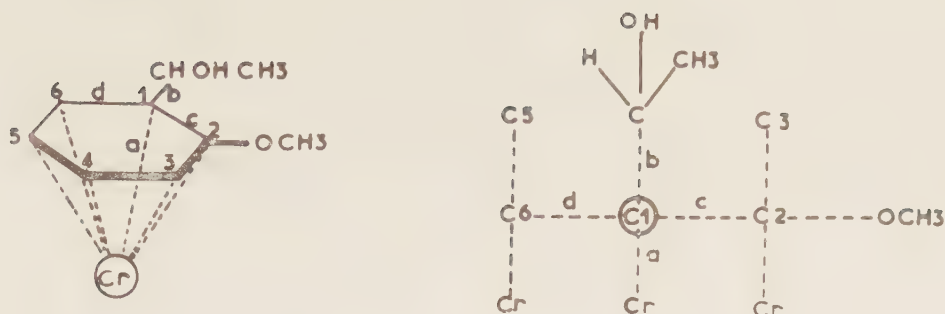


figure 8

Pour établir les séquences convenables, il faut également considérer que les atomes du cycle ont une liaison simple avec le chrome et assimiler le chrome à un substituant habituel. Dans le cas ci-dessus le carbone C1 est de type S puisque $a > c > d > b$.

En ce qui concerne le carbone asymétrique de la chaîne latérale, on le désignera par (R) - hydroxy 1' éthyl plaçant ainsi le symbole stéréochimique près du nom partiel qui le concerne. Cette écriture ne respecte pas la règle qui demande de placer tous les symboles de chiralité au début du nom. Cette règle n'est toutefois pas absolue; il est parfois conseillé d'y déroger pour faciliter la compréhension de la formule.

II.2.3.2.- Configuration relative (figure 9)

La configuration relative de la molécule de 1'alcool étudiée par rayons X est alors, compte tenu des règles définies ci-dessus:

(1 S)méthoxy - 2 [(R)hydroxy - 1' éthyl] benchrotrène (groupe P6₁)
ou : (1 R)méthoxy - 2 [(S)hydroxy - 1' éthyl] benchrotrène (groupe P6₅)

Ces configurations relatives des deux éléments chiraux sont précisément celles proposées par TIROUFLET et BESANCON. Il en résulte que les deux configurations absolues qui ont servi de support à ces auteurs pour établir les configurations relatives sont ensemble justes ou ensemble fausses. Mais, étant donné que la chiralité car-

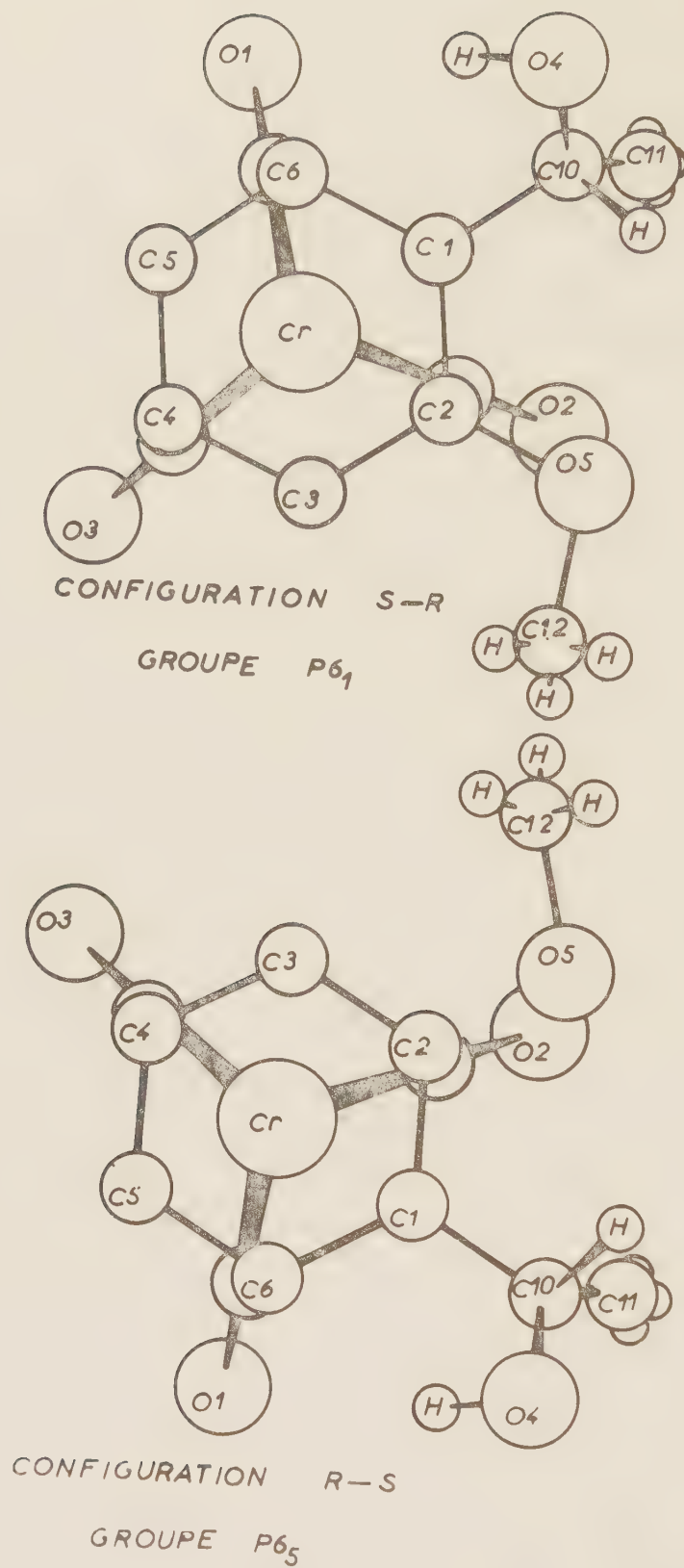


figure 9

bonne, proposée par voie chimique semble indiscutable, il en résulte que les configurations absolues proposées présentent une très grande probabilité d'exactitude. Nous avons voulu éliminer ce dernier doute en établissant par rayons X la configuration absolue de l'un des isomères de cet alcool.

II.2.3.3.- Configuration absolue de l'alcool F 70° (+)

La seule méthode possible pour la détermination de la configuration absolue de la molécule est celle proposée par BIJVOET (1949) utilisant la diffusion anormale des rayons X. Les deux structures énantiomères A et B (figure 9) sont celles qui correspondent à :

structure A : (1S)méthoxy - 2 [(R) hydroxy - 1' éthyl] Bct.
 structure B : (1R)méthoxy - 2 [(S) hydroxy - 1' éthyl] Bct.

Pour une diffusion normale des R.X. nous avons les relations suivantes entre les intensités

$$I_A(hkl) = I_A(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = I_B(hkl) = I_B(\bar{h}\bar{k}\bar{l}).$$

relations données par la symétrie de LAUE et qui correspondent à la loi de FRIEDEL.

Mais lorsque la longueur d'onde du rayonnement X incident est proche de la bande d'absorption de l'atome diffuseur, le facteur de diffusion atomique devient un nombre complexe pouvant s'exprimer par la relation

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''$$

où f_0 est le facteur de diffusion normale pour les longueurs d'onde très éloignées de la bande d'absorption $\Delta f'$ et $\Delta f''$ les termes de correction dus à des effets de dispersion.

Pour l'atome de chrome avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre la quantité $\Delta f'$ à pour valeur -0.1 , la quantité $\Delta f''$ à pour valeur $2,6$; cette dernière est imaginaire et toujours en avance de phase de $+\pi/2$ par rapport à la partie réelle ($f_0 + \Delta f'$).

Il s'en suit que dans la structure étudiée où nous avons une série d'atomes de carbone et d'oxygène qui diffusent normalement les rayons X et un atome de chrome qui les diffuse anormalement, nous avons pour les réflexions $h k l$ et $\bar{h} \bar{k} \bar{l}$ respectivement

$$hkl \quad |F_{C,O}| \alpha_{C,O}; \quad |F_{Cr}| \alpha_{Cr}; \quad |\Delta F'_{Cr}| \alpha_{Cr}; \quad |\Delta F''_{Cr}| \alpha_{Cr} + \pi/2$$

$$\bar{h}\bar{k}\bar{l} \quad |F_{C,O}|^{-\alpha_{C,O}}; \quad |F_{Cr}|^{-\alpha_{Cr}}; \quad |\Delta F'_{Cr}|^{-\alpha_{Cr}}; \quad |\Delta F''_{Cr}|^{-\alpha_{Cr}} + \pi/2$$

Cette asymétrie dans la phase de diffusion entraîne une différence d'amplitude entre les directions opposées de diffusion.

$$|F_{hkl}| \neq |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$$

$$I_{hkl} \neq I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$$

$$\alpha_{hkl} \neq \alpha_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$$

relations qui mettent en défaut la loi de FRIEDEL ($\Delta f'' \neq 0$).

Il en résulte que pour l'énantiomère correspondant à la structure vraie, nous avons les relations

$$|F_{C \ hkl}| > |F_{C \ h\bar{k}\bar{l}}| \text{ implique } |F_{O \ hkl}| > |F_{O \ h\bar{k}\bar{l}}|$$

$$\text{ou } |F_{C \ hkl}| < |F_{C \ h\bar{k}\bar{l}}| \text{ implique } |F_{O \ hkl}| < |F_{O \ h\bar{k}\bar{l}}|$$

et pour l'énantiomère correspondant à la structure fautive nous avons les relations.

$$|F_c hkl| > |F_c hk\bar{l}| \text{ implique } |F_o hkl| < |F_o hk\bar{l}|$$

$$\text{ou } |F_c hkl| < |F_c hk\bar{l}| \text{ implique } |F_o hkl| > |F_o hk\bar{l}|$$

Ces relations supposent que l'indexation des réflexions a été faite correctement c'est à dire dans un trièdre direct de référence car les formules donnant les amplitudes pour chaque groupe d'espace sont données dans un système direct de coordonnées dans les Tables Internationales de Cristallographie. Tout inversion du trièdre de référence entraînerait une conclusion erronée de la configuration absolue recherchée.

L'enregistrement des intensités de diffraction des différents plans réticulaires hkl, ayant été réalisé sur diffractomètre automatique, un système direct de référence est assuré. Nous l'avons toutefois vérifié à partir des angles θ , χ , ρ des trois réflexions indexées (100, 010, 001). Le cristal présentait les formes (0001) et (10 $\bar{1}$ 0) et l'axe de la tête goniométrique coïncidait avec la rangée directe 01 $\bar{1}$ 0. De cette manière, il était possible d'enregistrer la demi sphère

$$\bar{h} \rightarrow 0 \rightarrow h^+ \quad 0 \rightarrow k^+ \quad \bar{l} \rightarrow 0 \rightarrow l^+$$

L'équivalence des réflexions pour un cristal où la diffusion normale a lieu, est régie par les éléments de symétrie de son groupe de LAUE. Mais l'équivalence des réflexions où la diffusion anormale a lieu est obtenue par les éléments de sa symétrie ponctuelle. Pour le groupe d'espace $P6_1$ (ou $P6_5$), en diffusion normale, les réflexions X présentent le groupe de symétrie de LAUE 6/m (a). En diffusion anormale les réflexions présentent le groupe de symétrie 6 (b) (figure 10)

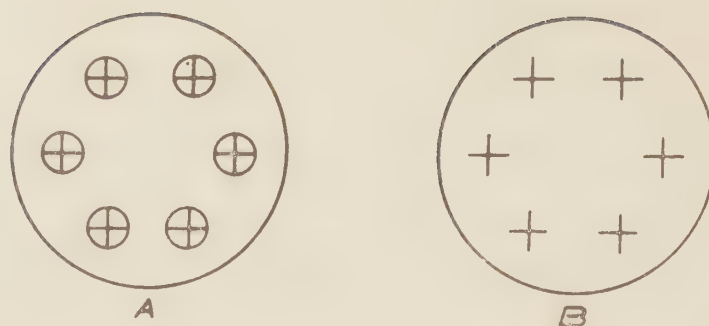


figure 10

En diffusion anormale nous avons donc les équivalences entre les intensités diffractées :

$$\begin{aligned} & \left[\begin{array}{lll} |F_{hkl}| & = & |F_{h,h+k,1}| & = & |F_{-h-k,h,1}| \\ = & |F_{h,\bar{k},1}| & = & |F_{k,-h-k,1}| & = & |F_{h+k,\bar{h},1}| \end{array} \right] \\ \\ \neq & \left[\begin{array}{lll} |F_{hk\bar{l}}| & = & |F_{\bar{h},h+k,\bar{l}}| & = & |F_{-h-k,h,\bar{l}}| \\ = & |F_{h,\bar{k}\bar{l}}| & = & |F_{k,-h-k,\bar{l}}| & = & |F_{h+k,\bar{h},\bar{l}}| \end{array} \right] \end{aligned}$$

Pour le cristal étudié, les paires de BIJVOET sont donc définies par les couples de réflexions hkl et $hk\bar{l}$ ou leurs équivalentes. Etant donné que nous avons pu enregistrer une demi sphère d'EWALD de -1 à $+1$ nous avons donc trois réflexions équivalentes hkl et leurs trois correspondantes $hk\bar{l}$.

Dans la plupart des cas de détermination de configurations absolues, le groupe d'espace est fixé d'une manière univoque. La structure est résolue en choisissant arbitrairement l'une des molécules énantiomères. Ce choix arbitraire se situe au niveau de l'interprétation de la fonction de PATTERSON qui conduit à deux solutions possibles se déduisant l'une de l'autre par un miroir. Dans le cas où l'on

utilise les "méthodes directes" de détermination de phase, ce choix se fait au niveau des phases affectées arbitrairement sur les triplets hkl de départ. Dans le problème qui nous intéresse, l'interprétation des pics lourds (Cr - Cr) de la fonction de PATTERSON conduit, dans les deux groupes d'espace $P6_1$ et $P6_5$ à la même solution x y z, puisque la structure est glissile suivant z. Le choix arbitraire du groupe, et donc de l'énantiomère, se fait lorsque l'on décide d'affiner les coordonnées de l'atome de chrome soit dans le groupe $P6_1$ soit dans le groupe $P6_5$. On affecte alors aux facteurs de structure des phases différentes et les sections de densité électronique font apparaître (d'une manière très diffuse et avec de nombreux pics parasites) l'un ou l'autre des énantiomères :

dans le groupe d'espace $P6_1$
 (1 S) méthoxy - 2 [(R) hydroxy - 1' éthyl] benchrotrène

dans le groupe d'espace $P6_5$
 (1 R) méthoxy - 2 [(S) hydroxy - 1' éthyl] benchrotrène

Le choix de l'énantiomère correspondant à la structure réelle se fait alors

- en comparant les facteurs résiduels R lorsqu'on affine en $P6_1$ ou lorsqu'on affine en $P6_5$. Le meilleur R correspond à la configuration absolue exacte.
- en vérifiant que les inégalités entre facteurs de structure calculés hkl et $hk\bar{l}$ et les inégalités entre facteurs de structure observés hkl et $hk\bar{l}$ sont de même sens. Ce sont les paires de BIJVOET.

Nous avons toujours trouvé, dans les six secteurs de réflexions indépendantes un facteur résiduel R meilleur pour le groupe $P6_5$ que pour le groupe $P6_1$ (0,071 contre 0,078 en moyenne).

Nous avons par ailleurs, pour les paires de BIJVOET, un excellent accord dans les inégalités pour le groupe $P6_5$ et un excellent désaccord pour le groupe $P6_1$. Les trois réflexions équivalentes 026, $\bar{2}26$ et $\bar{2}06$ donnent par exemple (Tableau 6)

T A B L E A U 6

	$P6_5$				$P6_1$			
Indices	F_{chk1}	$F_{chk\bar{1}}$	F_{ohk1}	$F_{ohk\bar{1}}$	F_{chk1}	$F_{chk\bar{1}}$	F_{ohk1}	$F_{ohk\bar{1}}$
0 2 6	95,44	>88,94	100,44	>82,05	92,95	>80,86	74,49	<97,37
-2 2 6	96,92	>84,88	97,90	>84,11	95,61	>83,58	82,81	<96,39
-2 0 6	93,43	>81,38	92,00	>83,73	91,05	>78,96	82,18	<90,30

Nous donnons dans le Tableau 7 une série de paires de BIJVOET relevées dans la liste des facteurs de structure après affinement en $P6_1$ et en $P6_5$. Ce résultat permet donc de conclure que l'énantiomère dextrogyre de la forme F 70° de l'O - méthoxy (hydroxy - 1' éthyl) chrome tricarbonyle a pour configuration absolue :

(1 R) méthoxy - 2 [(S) hydroxy - 1' éthyl] benchrotrène

configuration identique à celle proposée par BESANCON et TIROUFLET.

II.2.4.- Conclusion

Nous venons de vérifier l'exactitude de la configuration absolue de l'alcool, proposée par TIROUFLET et BESANCON. Les différentes méthodes utilisées les ont cependant conduits à émettre des hypothèses qui, aussi probables soient elles, laissent subsister

un doute. En particulier, pour expliquer l'inversion de stéréosélectivité entre la cétone hydroxylée et la cétone méthoxylée, inversion observée dans la synthèse magnésienne ou la réduction par les hydrures, les auteurs ont été amenés à attribuer une conformation bien déterminée aux cétones de départ. Mais cette inversion peut aussi se situer au niveau des complexes de transition qui sont inaccessibles. Il était donc important pour apporter une preuve formelle au mécanisme de réaction proposé, de déterminer la structure des composés de départ. De plus la différence de stéréospécificité observée également entre les deux cétones dans les mêmes réactions où se manifestent des phénomènes d'induction asymétrique doit avoir pour origine une conformation plus favorable de l'une des deux cétones à former des complexes intermédiaires. Il s'agissait donc de savoir comment se disposaient les différents substituants OH, OCH₃, COCH₃, et l'influence possible que pouvait avoir sur eux la présence du trépied carbonyle. Ces différentes questions nous ont conduits à déterminer les structures cristallines des deux cétones de départ.

T A B L E A U 7

Paires de BIJVOET

$$\Delta_c = F_{c\ h\ k\ l}^- - F_{c\ h\ k\ l} \qquad \Delta_o = F_{o\ h\ k\ l}^- - F_{o\ h\ k\ l}$$

INDICES :			P6 ₁ :				P6 ₅ :				P6 ₁ :		P6 ₅	
h	k	l	F _c hk $\bar{l}$	F _c hkl	F _o hk $\bar{l}$	F _o hkl	F _c hk $\bar{l}$	F _c hkl	F _o hk $\bar{l}$	F _o hkl	Δ_c	Δ_o	Δ_c	Δ_o
-2	0	+ 3	68,58	89,11	85,29	67,41	88,14	67,69	86,90	68,68	<	>	>	>
-2	0	+ 2	69,84	62,65	64,07	69,39	64,12	71,51	65,27	70,70	>	<	<	<
-2	0	+ 1	34,75	31,57	34,81	36,96	32,61	35,69	35,46	37,65	>	<	<	<
-2	1	+ 2	73,99	85,52	80,49	68,91	85,13	73,35	82,01	70,21	<	>	>	>
-2	1	+ 3	45,43	56,89	57,08	46,12	57,53	46,13	58,15	46,99	<	>	>	>
-2	1	+ 5	38,30	34,20	31,97	36,63	34,46	38,60	32,57	57,31	>	<	<	<
-2	1	+ 6	123,47	113,60	108,90	119,37	115,40	125,21	110,94	121,62	>	<	<	<
-2	1	+ 7	51,50	47,68	51,26	55,22	50,50	54,34	52,22	56,26	>	<	<	<
-2	1	+ 8	49,83	57,60	51,25	44,47	56,37	48,78	52,22	45,31	<	>	>	>
-2	1	+ 9	53,74	60,55	55,05	51,55	59,46	52,64	56,09	52,52	<	>	>	>
-2	1	+11	65,17	61,28	39,95	66,20	63,87	67,74	60,77	67,44	>	<	<	<
-2	1	+12	41,39	38,37	33,13	37,96	38,81	41,80	34,59	38,68	>	<	<	<
-2	1	+14	66,04	61,75	61,01	69,12	63,91	67,95	62,28	70,42	>	<	<	<
-2	1	+17	30,13	32,58	31,01	29,07	32,68	30,09	31,60	29,62	<	>	>	>

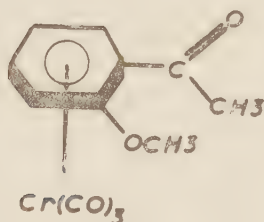
INDICES :			P6 ₁ :				P6 ₅ :				P6 ₁ :		P6 ₅ :	
h	k	l	F _{chkl}	F _{chkl}	F _{ohkl}	F _{ohkl}	F _{chkl}	F _{chkl}	F _{ohkl}	F _{ohkl}	Δ _c	Δ _o	Δ _c	Δ _o
-4	4	+19	30,84	28,06	28,36	33,09	29,79	32,52	28,80	33,61	>	<	<	<
-4	4	+13	40,86	38,75	38,29	43,45	40,38	42,81	38,89	44,13	>	<	<	<
-4	4	+9	33,24	32,03	30,88	35,43	32,28	33,69	31,36	35,98	>	<	<	<
-4	4	+7	33,36	30,23	26,55	31,74	30,28	33,82	26,96	32,24	>	<	<	<
-4	4	+2	38,42	32,22	35,68	41,64	32,95	38,48	36,24	42,29	>	<	<	<
-4	5	+11	33,67	30,84	30,48	37,24	30,75	33,84	30,96	37,82	>	<	<	<
-3	6	+9	31,05	29,50	28,95	31,79	29,84	31,14	29,40	32,28	>	<	<	<
-3	5	+1	40,27	36,05	32,71	37,74	36,69	41,03	33,22	38,33	>	<	<	<
-3	4	+6	65,01	60,59	61,03	68,06	60,65	65,46	61,98	69,12	>	<	<	<
-3	4	+7	34,99	30,12	26,29	34,52	30,78	35,84	26,70	35,06	>	<	<	<
-3	4	+18	41,95	40,16	38,23	41,72	40,91	42,77	38,83	42,37	>	<	<	<
-3	4	+24	31,08	26,66	25,30	31,62	25,57	30,93	25,70	32,11	>	<	<	<
-3	3	+23	40,81	42,22	40,63	38,90	44,68	42,96	41,26	39,51	<	>	>	>
-3	3	+9	33,02	28,26	25,05	32,67	29,47	34,15	25,44	33,18	>	<	<	<
-3	3	+8	36,07	35,83	33,47	37,30	35,89	36,08	33,99	37,78	>	<	<	<
-3	3	+7	59,90	67,12	65,09	60,31	67,47	60,16	66,11	61,25	<	>	>	>
-3	3	+5	36,87	29,94	28,95	38,08	30,37	37,17	29,40	38,68	>	<	<	<
-3	3	+4	55,97	48,67	49,09	58,35	49,95	57,48	49,86	59,26	>	<	<	<
-3	3	+1	49,37	53,15	52,12	49,26	53,13	49,44	52,94	50,03	<	>	>	>
-2	2	+22	34,85	37,05	34,04	27,62	36,85	34,00	34,57	28,05	<	>	>	>
-2	2	+21	43,79	41,61	36,57	44,65	41,19	44,18	37,14	45,35	>	<	<	<
-2	2	+18	41,09	45,43	41,79	38,80	46,35	41,61	42,44	39,40	<	>	>	>
-2	2	+15	72,52	70,74	63,85	69,09	71,33	73,39	64,84	70,17	>	<	<	<
-2	2	+12	57,77	50,18	42,25	52,90	50,57	58,15	42,91	53,73	>	<	<	<
-2	2	+10	46,17	43,07	41,72	47,66	43,83	47,00	42,37	48,40	>	<	<	<
-2	2	+9	82,20	93,44	89,34	84,79	94,44	83,01	90,73	86,12	<	>	>	>
-2	2	+8	44,62	50,94	47,58	45,87	50,88	44,19	48,32	46,59	<	>	>	>
-2	2	+6	95,61	83,58	82,81	96,39	84,88	96,92	84,11	97,90	>	<	<	<
-2	2	+5	37,88	41,09	42,09	40,61	41,54	38,41	42,67	41,24	<	>	>	>
-2	2	+3	66,04	86,42	87,59	71,19	86,97	66,60	88,96	72,31	<	>	>	>
-2	2	+2	69,90	62,24	66,65	72,71	63,55	71,27	67,69	73,84	>	<	<	<
-2	2	+1	35,63	32,53	36,23	37,98	33,60	36,68	36,79	38,57	>	<	<	<
-2	3	+1	69,08	72,83	71,74	70,14	73,42	69,47	72,86	71,24	<	>	>	>
-2	3	+4	42,49	41,55	39,01	43,83	41,79	42,38	39,62	44,51	>	<	<	<
-2	3	+8	34,58	29,89	26,95	35,24	30,51	35,33	27,37	35,79	>	<	<	<
-2	3	+13	44,44	40,31	31,30	34,12	30,59	44,22	28,57	43,17	>	<	<	<
-2	3	+17	30,42	36,64	32,59	28,17	35,79	29,17	33,10	28,61	<	>	>	>
-2	3	+23	43,22	41,32	35,91	40,10	42,48	48,98	36,47	40,73	>	<	<	<
-2	3	+25	32,02	31,10	34,14	36,69	32,35	33,39	34,68	37,26	>	<	<	<
-2	4	+11	39,57	35,63	30,50	38,27	36,44	40,90	30,98	38,87	>	<	<	<
-1	6	+1	35,74	31,80	29,47	35,81	32,90	36,84	29,93	36,37	>	<	<	<
-1	4	+2	31,40	34,67	32,00	30,06	35,30	31,56	32,50	30,53	<	>	>	>
-1	4	+4	38,10	47,16	46,92	40,63	47,73	38,71	47,65	41,26	<	>	>	>
-1	4	+6	34,30	28,58	27,87	33,45	28,92	34,64	28,31	33,97	>	<	<	<
-1	4	+8	46,55	54,22	53,28	49,68	55,09	47,11	54,11	50,46	<	>	>	>
-1	4	+12	32,34	31,53	30,33	37,70	31,87	32,59	30,81	38,29	>	<	<	<

[illegible]

INDICES :			$P6_1$				$P6_5$				$P6_1$				$P6_5$			
n	k	l	$F_{c_{hk}\bar{l}}$	$F_{c_{hk}l}$	$F_{o_{hk}\bar{l}}$	$F_{o_{hk}l}$	$F_{c_{hk}\bar{l}}$	$F_{c_{hk}l}$	$F_{o_{hk}\bar{l}}$	$F_{o_{hk}l}$	$F_{c_{hk}\bar{l}}$	$F_{c_{hk}l}$	$F_{o_{hk}\bar{l}}$	$F_{o_{hk}l}$	$F_{c_{hk}\bar{l}}$	$F_{c_{hk}l}$	$F_{o_{hk}\bar{l}}$	$F_{o_{hk}l}$
+2	1	+18	23,99	22,78	22,49	26,24	27,05	25,67	27,07	23,20	>	<	>	>	>	<	>	>
+2	1	+17	44,25	43,55	40,19	42,76	45,08	44,45	44,11	41,46	>	<	>	>	>	<	>	>
+2	1	+12	27,60	25,57	23,18	25,44	28,47	26,33	26,54	23,91	>	<	>	>	>	<	>	>
+2	1	+ 6	36,50	32,19	33,91	38,17	39,12	37,89	34,98	39,37	>	<	>	>	>	<	>	>
+2	1	+ 2	30,46	23,99	22,24	27,44	23,70	30,32	22,94	28,31	>	<	>	>	>	<	>	>
+2	1	+ 1	40,81	36,81	36,38	39,83	38,24	42,52	37,52	41,09	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	1	+ 1	29,50	27,51	24,66	27,36	27,30	29,42	25,44	28,22	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	1	+ 2	74,51	86,19	84,12	74,38	86,34	74,37	86,77	76,72	<	>	<	>	<	>	<	>
+1	1	+ 3	48,86	60,41	59,56	49,61	60,17	48,10	61,44	51,18	<	>	<	>	<	>	<	>
+1	1	+ 4	63,33	60,44	60,05	62,85	62,47	65,28	61,94	64,23	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	1	+ 5	42,09	37,91	33,24	38,74	38,64	42,63	34,28	39,96	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	1	+ 6	122,73	112,91	109,45	124,10	115,25	125,13	112,90	128,01	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	1	+ 7	56,08	52,15	51,91	58,55	54,33	57,39	53,55	60,40	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	1	+ 8	49,59	55,02	51,98	47,46	55,12	50,31	53,61	48,96	<	>	<	>	<	>	<	>
+1	1	+ 9	55,07	60,99	56,15	52,27	61,44	55,21	57,92	53,92	<	>	<	>	<	>	<	>
+1	1	+11	64,00	60,25	60,57	66,62	61,20	64,77	62,48	68,72	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	1	+14	70,44	65,32	61,38	68,79	67,85	73,01	63,31	70,96	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	1	+15	33,71	32,83	27,91	33,45	32,36	33,73	28,78	34,50	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	1	+16	39,34	37,84	31,49	33,24	37,06	38,71	32,48	34,29	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	1	+20	36,32	31,18	30,90	37,20	31,95	37,55	31,87	38,37	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	1	+21	35,18	38,56	31,47	30,20	38,25	34,04	32,46	31,15	<	>	<	>	<	>	<	>
+1	3	+ 1	29,49	30,88	32,08	31,19	32,37	30,93	33,09	32,18	<	>	<	>	<	>	<	>
+1	3	+ 6	61,59	58,38	59,42	66,33	58,16	62,76	61,29	68,42	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	3	+ 7	34,93	29,65	27,69	31,55	30,80	35,73	28,57	32,55	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	3	+12	32,22	39,60	35,94	31,72	39,47	30,86	37,07	32,72	<	>	<	>	<	>	<	>
+1	3	+13	25,41	24,24	20,02	26,05	24,46	25,92	20,65	26,87	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	3	+18	43,22	39,53	40,68	45,63	42,67	46,05	41,96	47,07	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	3	+24	27,77	25,51	21,86	26,37	25,54	29,99	22,54	27,20	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	2	+23	47,25	45,14	37,50	43,02	47,97	49,17	38,68	44,37	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	2	+19	31,77	29,75	26,09	29,02	29,59	31,47	26,91	29,94	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	2	+17	37,06	42,93	32,44	28,90	47,77	35,85	33,46	29,81	<	>	<	>	<	>	<	>
+1	2	+16	30,84	27,61	22,32	23,94	27,95	30,85	23,02	24,70	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	2	+13	41,61	40,20	37,79	41,54	42,07	43,92	38,98	42,85	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	2	+ 8	33,45	28,86	26,94	33,13	29,41	34,01	27,78	34,18	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	2	+ 7	28,99	20,83	15,93	26,56	20,49	29,05	16,44	27,39	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	2	+ 1	67,23	71,03	70,84	67,23	72,84	68,64	73,07	69,35	<	>	<	>	<	>	<	>
+1	5	+ 6	25,34	23,79	24,13	29,32	25,97	27,57	24,89	30,24	>	<	>	>	>	<	>	>
+1	4	+11	31,87	28,27	29,82	33,98	30,58	34,63	30,76	35,05	>	<	>	>	>	<	>	>
+0	4	+ 2	38,49	33,15	34,44	40,30	33,93	39,80	35,52	41,57	>	<	>	>	>	<	>	>
+0	4	+ 7	34,44	30,64	26,09	31,28	29,05	32,87	26,91	32,26	>	<	>	>	>	<	>	>
+0	4	+ 9	31,37	29,62	29,74	35,47	31,54	33,12	30,68	36,59	>	<	>	>	>	<	>	>
+0	4	+13	39,26	36,58	36,15	42,87	37,40	40,05	37,28	44,22	>	<	>	>	>	<	>	>
+0	2	+ 1	36,32	33,45	33,15	37,92	33,53	36,13	34,20	39,11	>	<	>	>	>	<	>	>
+0	2	+ 2	70,32	62,93	61,78	73,49	65,16	72,64	63,72	75,81	>	<	>	>	>	<	>	>
+0	2	+ 3	68,81	89,20	79,54	71,43	88,94	68,50	82,05	73,68	<	>	<	>	<	>	<	>
+0	2	+ 6	92,98	80,86	74,49	97,37	88,94	95,44	82,05	100,44	>	<	>	>	>	<	>	>
+0	2	+ 8	46,12	53,06	46,87	45,23	51,07	43,72	48,35	46,66	<	>	<	>	<	>	<	>
+0	2	+ 9	85,18	94,52	87,74	84,26	94,40	84,28	90,51	86,92	<	>	<	>	<	>	<	>
+0	2	+10	42,48	39,96	40,89	47,44	40,59	43,58	42,18	48,94	>	<	>	>	>	<	>	>
+0	2	+12	51,85	45,58	42,20	52,71	46,88	53,41	43,52	54,37	>	<	>	>	>	<	>	>
+0	2	+13	30,97	29,33	22,66	26,70	28,13	29,53	23,37	27,55	>	<	>	>	>	<	>	>

CHOICES			P6 ₁				P6 ₅				P6 ₁		P6 ₅	
			$F_{C_{hk}\bar{I}}$	$F_{C_{nkl}}$	$F_{C_{hkl}\bar{I}}$	$F_{O_{hkl}}$	$F_{C_{hk}\bar{I}}$	$F_{C_{hkl}}$	$F_{O_{hk}\bar{I}}$	$F_{O_{hkl}}$	ℓ_c	ℓ_o	ℓ_c	ℓ_o
+C	2	+15	74,80	71,37	60,91	69,30	73,02	76,09	62,83	71,48	>	<	<	<
+U	2	+18	41,96	47,53	39,90	38,28	49,81	44,32	41,15	39,48	<	>	>	>
+C	3	+9	34,03	29,59	25,19	32,50	30,75	34,89	25,98	33,52	>	<	<	<
+U	3	+1	50,39	54,16	51,13	48,29	54,87	50,59	52,74	49,81	<	>	>	>
+U	1	+23	51,53	53,95	50,42	49,05	55,63	52,91	52,00	50,59	<	>	>	>
+U	1	+17	40,39	47,44	31,91	28,81	45,84	37,75	32,91	29,72	<	>	>	>
+U	1	+16	47,14	43,16	33,72	45,44	43,79	48,28	34,78	46,87	>	<	<	<
+U	1	+15	49,28	46,26	41,27	46,64	47,85	50,71	42,57	48,11	>	<	<	<
+U	1	+14	49,88	45,18	43,67	49,99	45,83	50,50	45,05	51,57	>	<	<	<
+O	1	+10	39,14	35,24	30,01	37,26	35,94	40,38	30,96	38,44	>	<	<	<
+O	1	+6	33,15	29,08	25,21	35,03	28,89	33,16	26,00	36,13	>	<	<	<
+O	1	+5	80,89	77,66	63,67	77,16	76,88	80,21	65,68	79,59	>	<	<	<
+O	1	+3	21,16	19,01	17,64	24,15	19,59	22,63	18,20	24,92	>	<	<	<
-6	2	+2	37,68	35,86	35,62	38,19	36,38	38,35	36,29	38,91	>	<	<	<
-6	3	+9	31,04	29,51	29,15	31,37	29,64	31,41	29,70	31,96	>	<	<	<
-6	5	+1	34,90	31,27	31,49	37,00	32,73	36,40	32,08	37,70	>	<	<	<
-5	3	+2	33,88	35,51	36,77	33,66	36,25	34,40	37,46	34,30	<	>	>	>
-5	2	+1	40,79	36,04	38,36	40,51	37,10	42,05	39,08	41,27	>	<	<	<
-5	1	+11	32,24	29,12	31,43	36,65	30,40	33,70	32,02	37,34	>	<	<	<
-4	0	+19	42,59	40,09	32,73	42,68	40,50	42,72	39,46	43,48	>	<	<	<
-4	0	+9	31,09	29,90	30,97	35,67	30,06	31,36	31,55	36,34	>	<	<	<
-4	0	+2	39,26	34,16	37,38	39,11	34,36	39,66	32,08	39,84	>	<	<	<
-4	1	+6	65,77	61,06	60,27	63,61	61,60	66,35	61,40	64,81	>	<	<	<
-4	1	+7	32,30	27,24	26,63	32,49	29,13	34,39	27,13	33,10	>	<	<	<
-4	1	+12	34,25	39,58	34,62	30,68	39,03	32,84	35,27	31,26	<	>	>	>
-4	1	+18	42,24	40,11	39,84	42,22	40,13	42,28	40,59	43,01	>	<	<	<
-4	2	+17	30,50	28,95	30,70	34,08	30,74	32,48	31,28	34,72	>	<	<	<
-4	2	+11	38,65	34,70	29,76	37,46	35,39	39,59	30,32	38,17	>	<	<	<
-4	2	+7	38,23	41,31	40,61	36,52	41,65	38,70	41,38	37,21	<	>	>	>
-4	2	+4	30,28	25,86	22,58	28,11	26,51	30,94	23,01	28,64	>	<	<	<
-4	3	+2	30,31	33,86	32,14	30,87	33,53	29,85	32,74	31,45	<	>	>	>
-4	3	+4	38,19	47,02	46,52	40,22	48,16	39,05	47,39	40,97	<	>	>	>
-4	3	+8	44,21	52,12	53,53	49,23	53,07	44,88	54,54	50,16	<	>	>	>
-4	3	+14	42,16	45,96	45,06	43,78	46,64	42,66	45,90	44,61	<	>	>	>
-3	2	+1	43,55	39,24	35,50	41,63	40,12	44,31	36,17	42,42	>	<	<	<
-3	2	+2	31,54	24,57	22,39	27,19	24,25	31,28	22,81	27,70	>	<	<	<
-3	2	+6	37,18	33,75	34,04	38,44	33,97	37,58	34,68	39,16	>	<	<	<
-3	2	+8	66,27	64,77	61,46	64,90	64,88	66,03	62,62	66,12	>	<	<	<
-3	2	+14	59,02	57,62	53,45	57,77	58,78	59,65	54,45	58,85	>	<	<	<
-3	2	+20	38,48	34,33	36,02	41,22	37,11	41,08	36,70	41,99	>	<	<	<
-3	1	+23	40,04	37,79	37,65	39,53	39,91	41,91	38,36	40,27	>	<	<	<
-3	1	+17	31,58	36,81	33,14	29,26	36,50	30,47	33,76	29,81	<	>	>	>
-3	1	+18	33,30	28,47	26,69	32,77	28,82	33,74	37,19	33,38	>	<	<	<
-3	1	+1	70,54	73,44	70,06	66,18	73,34	70,28	71,38	67,42	<	>	>	>
-3	0	+1	49,85	53,45	51,84	47,73	54,38	50,64	52,81	48,63	<	>	>	>
-3	0	+4	55,75	48,59	48,86	55,76	49,24	56,47	49,77	56,81	>	<	<	<
-3	0	+5	37,08	30,51	28,26	35,14	31,91	38,89	28,79	35,81	>	<	<	<
-3	0	+7	60,79	67,64	63,69	56,39	67,79	60,52	64,89	57,45	<	>	>	>
-3	0	+9	31,95	27,43	26,34	31,70	28,71	33,19	26,83	32,30	>	<	<	<
-2	0	+6	91,05	78,96	82,18	90,30	81,38	93,43	83,73	92,00	>	<	<	<
-2	0	+5	36,24	39,50	41,80	37,17	40,52	37,59	42,59	37,87	<	>	>	>

11.3.- STRUCTURE CRISTALLINE DE L'O-METHOXY ACETYL BENCHRÔTRENE.



11.3.1.- Partie expérimentale - Détermination de la structure

La forme racémique de l'O-méthoxy acétyl benchrotrène cristallise dans l'hémièdrie pyramidale du système orthorhombique $\text{mm}2$. Les paramètres ont été déterminés sur chambre de Weissenberg et ont pour valeurs

$$\begin{aligned} a &= 16,25 \pm 0,02 \text{ \AA} & b &= 9,54 \pm 0,01 \text{ \AA} & c &= 7,94 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ v &= 1236 \text{ \AA}^3 & d_{\text{cal}} &= 1,53 & Z &= 4 \end{aligned}$$

Les conditions de présence des réflexions sur okl : $k+1 = 2n$ et sur hol : $h = 2n$ mettent en évidence un miroir n et un miroir a . Les groupes d'espace possibles sont donc $\text{Pna}2_1$ avec quatre unités asymétriques par maille ou Pnam avec huit unités asymétriques par maille. Le calcul de la densité ne convient que si l'on retient le groupe dépourvu de centre de symétrie. L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur chambre de Weissenberg avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. 450 taches indépendantes de diffraction ont été mesurées par la méthode des films multiples.

La structure a été résolue par la méthode dite de l'atome lourd. L'analyse des sections de la fonction de PATTERSON

Coordonnées fractionnaires et agitation thermique des atomes de l'O-méthoxyacétylbenchrétrène

	x	$10^4 \sigma_x$	y	$10^4 \sigma_y$	z	$10^4 \sigma_z$	$B(\text{\AA}^2)$	σ_B
Cr	0.1074	3	0.1918	4	0.4000	0	4.12	0.05
C1	0.0520	14	0.3316	28	0.5955	26	3.56	0.44
C2	0.0818	15	0.4217	32	0.4586	29	3.54	0.44
C3	0.0519	16	0.3877	33	0.2861	29	4.08	0.47
C4	0.0005	17	0.2796	32	0.2609	29	3.71	0.40
C5	-0.0282	14	0.1926	36	0.4056	44	4.52	0.41
C6	-0.0021	16	0.2212	25	0.5633	29	3.95	0.39
C7	0.1285	20	0.0158	43	0.5104	42	6.36	0.72
C8	0.2151	18	0.2332	31	0.4188	44	6.77	0.76
C9	0.1350	17	0.1026	34	0.2077	35	5.77	0.68
C10	0.1732	17	0.6091	36	0.3650	38	7.17	0.72
C11	0.0867	20	0.3523	35	0.7706	36	5.45	0.59
C12	0.1653	18	0.4246	39	0.8254	35	5.55	0.62
O1	0.1435	11	-0.0809	24	0.5772	31	8.59	0.58
O2	0.2831	13	0.2565	23	0.4531	30	8.41	0.67
O3	0.1488	12	0.0464	26	0.0792	32	8.12	0.52
O4	0.1338	12	0.5380	26	0.4915	28	6.48	0.47
O5	0.0419	9	0.2963	23	0.8764	24	6.78	0.40

a permis de déterminer les coordonnées de l'atome de chrome. Celles-ci affinées par une méthode de moindres carrés conduisent au facteur résiduel $R=0,36\%$. Des sections très diffuses de la fonction de densité électronique permettent difficilement de déterminer les pics provenant des molécules. Comme pour la structure précédemment étudiée, de nombreux essais ont été nécessaires pour les localiser. L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un coefficient d'agitation thermique isotrope et individuel conduit au facteur résiduel $R=0,076$ (Tableau 8').

II.3.2.- Conformation moléculaire

La figure 11 représente la conformation moléculaire, projetée sur le plan moyen du noyau benzénique. Les figures 12 et 13 représentent les différentes projections de la structure suivant les axes principaux de la maille.

II.3.2.1.- Le trépied carbonyle.

Le trépied carbonyle, comme dans l'alcool précédemment décrit, est en position parfaitement éclipsée par rapport au carbone C2, porteur du substituant méthoxy. Les trois vecteurs Cr-C-O forment des angles proches de 90° (86° , 86° , 86°). Les angles entre plans définis par les trois carbones ou les trois oxygènes avec le plan moyen benzène sont de (177° et 177°) donc sensiblement parallèles entre eux. On remarque dans les longueurs de liaison du trépied une distance chrome-carbone très longue $1,93 \text{ \AA}$ associée à une courte distance C-O $1,09$. Les deux autres ligands carbonyles ont des longueurs de liaison de $1,80$ pour Cr-C et $1,17 \text{ \AA}$ pour C-O valeurs proches de la moyenne trouvée dans les benchrotrènes. Toutefois les distances chrome-oxygène restent constantes et sensiblement égales à $2,97 \text{ \AA}$ dans les trois directions (Tableau 9 et 10').

II.3.2.2.- Les substituants acétyle et méthoxy.

Le résultat le plus intéressant concerne les deux substituants acétyle et méthoxy. L'examen du tableau donnant les distances des atomes au plan moyen benzène fait apparaître les points suivants :

- Le plan benzène ne subit aucune distorsion due à la présence des substituants puisque l'écart maximum au plan est de $4/1000 \text{ \AA}$ (Tableau 11).

- Les atomes du radical acétyle s'écartent nettement du plan moyen benzène : le carbone C11 en est distant de $0,14 \text{ \AA}$ et l'on observe une rotation de ce radical autour de la liaison C1-C11 plaçant l'oxygène de la fonction cétone et le méthyle respectivement à $+0,21 \text{ \AA}$ et $-0,65 \text{ \AA}$ de part et d'autre du plan moyen benzène, le méthyle se trouvant du même côté que le trépied carbonyle. L'angle formé par le plan acétyle défini par les quatre atomes (C2, C11, C12, O5) et le plan benzène a pour valeur 21° .

- En ce qui concerne le radical méthoxy, on observe également un écart de l'oxygène O4 ($0,06 \text{ \AA}$) et du méthyle ($-0,16 \text{ \AA}$) par rapport au plan moyen benzène.

Cet écart à la planéité des substituants par rapport au noyau, peut résulter, à priori, de trois effets principaux : la cohésion intermoléculaire, l'influence entre le trépied et les substituants et l'empêchement stérique entre les radicaux acétyle et méthoxy.

La cohésion intermoléculaire (figure 12 et 13) ne semble jouer aucun rôle dans la conformation de la molécule. Les projections de la structure sur les plans xoz et xoy montrent que les molécules se disposent de façon à réaliser le parallélisme entre les plan benzènes. La distance entre ces plans est de $3,44 \text{ \AA}$.



figure 11

T A B L E A U 9

Distances interatomiques de 1'O - méthoxyacétylbenzochrotrène

		dÅ	σÅ			dÅ	σÅ
C1	C2	1,468	0,035	Cr	C9	1,804	0,029
C2	C3	1,489	0,033	C7	O1	1,091	0,045
C3	C4	1,342	0,041	C8	O2	1,160	0,036
C4	C5	1,492	0,043	C9	O3	1,174	0,038
C5	C6	1,350	0,041	Cr	O1	3,015	0,023
C6	C1	1,395	0,035	Cr	O2	2,951	0,022
Cr	C1	2,236	0,023	Cr	O3	2,977	0,025
Cr	C2	2,280	0,030	C2	O4	1,419	0,036
Cr	C3	2,263	0,030	O4	C10	1,371	0,038
Cr	C4	2,222	0,027	C1	C11	1,513	0,036
Cr	C5	2,204	0,023	C11	C12	1,515	0,045
Cr	C6	2,219	0,025	C11	O5	1,233	0,036
Cr	C7	1,925	0,039	O5	O1	4,617	0,031
Cr	C8	1,800	0,030				

T A B L E A U 1 0

Angles de liaison de l'O - méthoxyacétylbenchrotrène

C1	C2	C3	116,5	2,2	Cr	C9	O3	176,3	2,6
C2	C3	C4	120,5	2,4	C7	Cr	C8	88,9	1,5
C3	C4	C5	120,5	2,5	C7	Cr	C9	86,0	1,4
C4	C5	C6	120,2	2,6	C8	Cr	C9	86,1	1,4
C5	C6	C1	121,4	2,4	O1	Cr	O2	85,7	0,6
C6	C1	C2	120,9	2,2	O1	Cr	O3	87,3	0,6
C1	Cr	C2	37,9	0,9	O2	Cr	O3	90,1	0,6
C2	Cr	C3	38,3	0,9	C1	C2	O4	121,2	2,2
C3	Cr	C4	34,8	1,0	C3	C2	O4	122,3	2,2
C4	Cr	C5	39,4	1,1	C2	O4	C10	122,0	2,3
C5	Cr	C6	35,5	1,0	C2	C1	C11	118,7	2,2
C6	Cr	C1	36,5	0,9	C6	C1	C11	120,1	2,2
Cr	C7	O1	176,5	3,1	C1	C11	C12	129,6	2,6
Cr	C8	O2	171,1	2,8	C1	C11	O5	110,4	2,5

T A B L E A U 1 1

Equation du plan moyen benzénique

$$- 1.52491x + 1.19811y + 0.25664z = 3.72276$$

Distances des atomes au plan moyen

C1	-0,004	C4	-0,004	C7	-2,906	C10	-0,158	O1	-3,594	O4	0,056
C2	0,002	C5	0,001	C8	-2,830	C11	-0,141	O2	-3,519	O5	0,209
C3	0,003	C6	0,002	C9	-2,798	C12	-0,656	O3	-3,435	Cr	-1,728

Equation du plan moyen acétyl

$$- 0.89224x + 1.51614y + 0.16308z = 4.81801$$

C1	-0,003	C11	0,010	O5	-0,003	C12	-0,003
----	--------	-----	-------	----	--------	-----	--------

Angle entre les plans moyens benzène et acétyl : 21° 35'

valeur identique à celle mesurée entre les plans du graphite. Entre ces plans doivent exister des liaisons de type Van der Waals puisque la demi-épaisseur d'un noyau benzénique a d'après PAULING une valeur de $1,7 \text{ \AA}$. Les autres distances sont trop longues pour permettre l'établissement de liaisons de ce type. La distance la plus courte entre l'oxygène O4 du substituant méthoxy et l'oxygène O5 de la fonction cétone de deux molécules différentes, est de $3,38 \text{ \AA}$. Or entre ces deux atomes ne peut jouer que la répulsion dipolaire. Si celle-ci est effective, elle ne peut que favoriser la position endo de l'oxygène O5. C'est précisément l'effet inverse que l'on observe. Il ne semble donc pas en première approximation que les liaisons intermoléculaires, qui assurent la cohésion du cristal, jouent un rôle dans la conformation moléculaire.

Le trépied n'a également pas d'effet notable sur la conformation du substrat aromatique. Si cet effet existait, on devrait retrouver dans les structures de benchrotrènes où se trouvent des substituants de type COCH_3 , COOH , COOCH_3 , OCH_3 , un écart à la coplanéité du benzène et du substituant. Or dans l'acétyl-benchrotrène (cinquième chapitre de ce travail) le benzoate de méthyl chrome tricarbonyle (CARTER 1967) le méthoxy benchrotrène (HUTTNER 1966), les substituants et le noyau sont bien coplanaires. Dans ce cas les distances entre les atomes du substituant et ceux du trépied sont suffisamment grandes (supérieures à $3,5 \text{ \AA}$ donc plus grandes que la somme des rayons de Van der Waals) pour considérer les interactions comme négligeables en première approximation.

Il semble donc que la configuration du substituant aromatique soit le résultat d'interactions intramoléculaires : la répulsion dipolaire entre l'atome d'oxygène du substituant méthoxy et l'atome d'oxygène de la fonction cétone fixe d'abord la position respective de ces deux oxygènes. L'empêchement stérique entre l'oxygène du groupe méthoxy et le méthyle du substituant acétyle détermine ensuite l'écart à la coplanéité des deux substituants avec le plan benzène. Cette contrainte ne joue pas seulement sur O4 et C12

mais affecte peut être également le carbone C11 puisque ce dernier est distant de $-0,14 \text{ \AA}$ du plan moyen. Cet écart n'est peut être pas significatif étant donné la valeur moyenne de l'écart type ($0,03 \text{ \AA}$) sur la position atomique de l'atome C11. La figure 14 montre la pénétration des sphères de Van der Waals ayant respectivement pour rayons $2 \text{ \AA}$ pour le méthyle et $1,40 \text{ \AA}$ pour l'oxygène. Cet empêchement fait alors basculer le CH_3 du côté du trépied ($-0,65 \text{ \AA}$) et l'oxygène, de la fonction cétone de l'autre côté, position qui est favorable énergétiquement puisqu'elle écarte davantage les oxygènes du trépied carbonyle et de la fonction cétone.

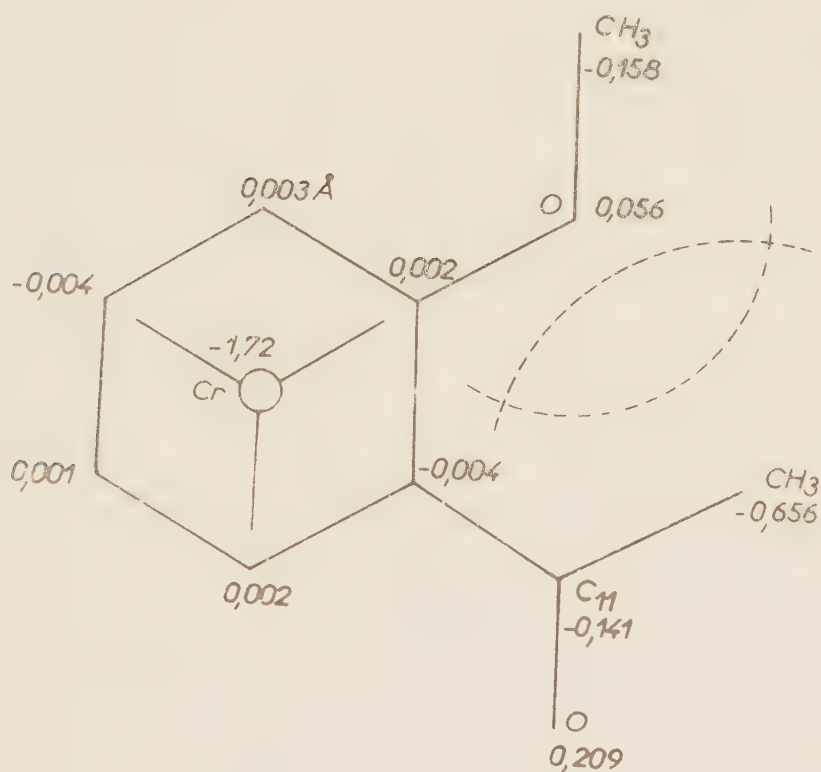


figure 14



O-METHOXY-ACETYL-13BENCHROTRENE

figure 12

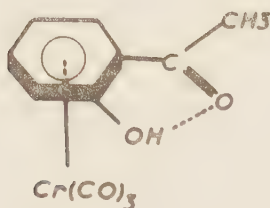


O-METHOXY-N-ETHYL-1-PHENYL-2-PYRROLIDONE

Figure 13

En définitive, la conformation moléculaire ne semble due qu'à des forces intramoléculaires. Ce résultat est particulièrement intéressant car on peut admettre que cette molécule garde à l'état dissous une telle conformation. Dans les mécanismes des réactions faisant intervenir des phénomènes d'induction asymétrique, il s'introduit donc une nouvelle donnée structurale qui permettra d'expliquer la formation plus facile de certains complexes intermédiaires signalés dans l'introduction de ce chapitre.

11.4.- STRUCTURE CRISTALLINE DE L'O-HYDROXY ACETYL BENCHROTRENE.



11.4.1.- Partie expérimentale - Détermination de la structure

La forme optiquement active de la cétone hydroxylée cristallise dans l'hémiédrie holoaxe 222 du système orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$\begin{array}{lll} a = 15,05 \pm 0,02 \text{ \AA} & b = 7,60 \pm 0,01 \text{ \AA} & c = 9,93 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ v = 1135,7 \text{ \AA}^3 & d_{\text{cal}} = 1,58 & Z = 4 \end{array}$$

La présence des réflexions est régie par les lois suivantes : sur $h00$ $h=2n$; sur $0k0$ $k=2n$; sur $00l$ $l=2n$. Le seul groupe d'espace possible est donc $P2_12_12_1$ (n°19 des Tables Internationales de Cristallographie). L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur chambre de Weissenberg avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. 410 réflexions indépendantes ont été mesurées par la méthode des films multiples puis corrigées des phénomènes de Lorentz, polarisation et absorption.

Des sections de la fonction de PATTERSON ont permis de déterminer les coordonnées approchées de l'atome de chrome. Celles-ci affinées par méthode de moindres carrés conduisent au facteur résiduel $R=0,353$. Les sections de densité électronique ont

Coordonnées fractionnaires et agitation thermique des atomes de 1'-O-hydroxyacétylbencrotrène

	x	$10^4 \sigma_x$	y	$10^4 \sigma_y$	z	$10^4 \sigma_z$	B($\text{\AA}^2$)	σ_B
Cr	0.0777	3	0.4016	5	0.0155	4	4.16	0.06
C1	0.1941	15	0.2364	33	0.0126	22	3.94	0.44
C2	0.1993	18	0.3305	34	-0.1187	39	4.81	0.39
C3	0.1203	23	0.3495	33	-0.2031	31	5.32	0.58
C4	0.0464	23	0.2433	48	-0.1727	40	5.43	0.62
C5	0.0460	24	0.1277	40	-0.0608	35	5.93	0.69
C6	0.1180	21	0.1304	26	0.0343	24	4.29	0.46
C7	-0.0277	24	0.5202	39	-0.0136	32	6.15	0.65
C8	0.0461	19	0.3932	45	0.1955	30	5.24	0.55
C9	0.1316	27	0.6095	38	0.0488	32	6.25	0.65
C10	0.2692	28	0.2218	48	0.1214	47	5.99	0.60
C11	0.2579	21	0.1147	48	0.2388	25	5.94	0.66
O1	-0.0962	16	0.5949	29	-0.0211	19	7.48	0.47
O2	0.0272	15	0.3863	36	0.3016	22	7.15	0.52
O3	0.1726	18	0.7306	36	0.0715	27	7.79	0.55
O4	0.3309	15	0.3220	22	0.0855	23	5.36	0.40
O5	0.2714	14	0.4377	26	-0.1449	23	5.29	0.36

alors été calculées en affectant au facteur de structure observé la phase du facteur de structure calculé. Leur interprétation est très délicate par suite de la présence de nombreux pics parasites. L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un coefficient d'agitation thermique isotrope et individuel conduit au facteur résiduel $R=0,087$.

II.4.2.- Conformation de la molécule (figure 15 - 16 - 17)

II.4.2.1.- Le trépied carbonyle.

Le trépied carbonyle est en position parfaitement éclipsée par rapport au carbone du cycle benzénique porteur de la fonction phénol. L'orientation du trépied comme dans les deux structures précédentes, semble donc bien être déterminée par la nature du substituant méthoxy ou hydroxy et non par l'influence du champ cristallin. Ce point sera traité dans le chapitre V de ce travail.

II.4.2.2.- Les substituants acétyle et hydroxy.

La distance O-O entre l'oxygène de la fonction cétone et celui de la fonction phénol est de $2,61 \text{ \AA}$, distance qui correspond à l'existence d'une liaison hydrogène. La conformation de la molécule est donc bien imposée par la chélation. Les substituants sont sensiblement placés dans le plan moyen du noyau car aucun atome ne s'en écarte de plus de $0,15 \text{ \AA}$. Compte tenu de la valeur de l'écart type moyen sur les coordonnées atomiques ($0,035 \text{ \AA}$), cet écart de $0,15 \text{ \AA}$ n'est pas très significatif. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par COCHRAN (1953) dans l'acide salicylique où se trouve également une liaison hydrogène intramoléculaire de même type. Dans cette molécule les deux substituants sont parfaitement situés dans le plan moyen du noyau benzénique. Toute contrainte stérique entre les deux substituants est donc exclue. Il faut de plus remarquer

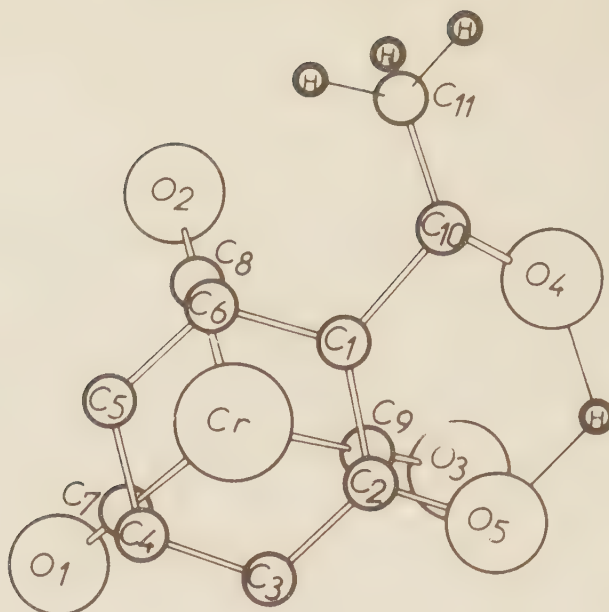


figure 15

T A B L E A U 1 3

Distances int ratomiques de 1'0 - hydroxyacétylbenchrotrène

		d�	��			d�	��
C1	C2	1,489	0,043	Cr	C9	1,806	0,032
C2	C3	1,462	0,046	C7	O1	1,179	0,042
C3	C4	1,407	0,047	C8	O2	1,093	0,037
C4	C5	1,416	0,051	C9	O3	1,131	0,043
C5	C6	1,438	0,046	Cr	C1	2,156	0,024
C6	C1	1,417	0,037	Cr	C2	2,327	0,032
C1	C10	1,568	0,050	Cr	C3	2,296	0,031
C10	O4	1,253	0,045	Cr	C4	2,270	0,039
C11	C10	1,432	0,052	Cr	C5	2,265	0,031
C2	O5	1,382	0,034	Cr	C6	2,156	0,021
Cr	C7	1,847	0,035	O5	O4	2,609	0,031
Cr	C8	1,852	0,030				

T A B L E A U 1 4

Angles de liaison de l'O - hydroxyacétylbenchrotrène

C1	C2	C3	120,4	2,5	Cr	C9	O3	173,4	3,1
C2	C3	C4	117,6	2,8	O1	Cr	O2	84,9	0,6
C3	C4	C5	121,8	3,2	O2	Cr	O3	88,6	0,7
C4	C5	C6	120,2	3,0	O1	Cr	O3	91,8	0,7
C5	C6	C1	121,2	2,4	C7	Cr	C8	86,9	1,4
C6	C1	C2	116,6	2,2	C7	Cr	C9	89,3	1,5
C6	C1	C10	116,0	2,4	C8	Cr	C9	88,2	1,4
C2	C1	C10	126,8	2,5	C1	Cr	C2	38,6	1,0
C1	C10	C11	121,0	3,2	C2	Cr	C3	36,9	1,1
C1	C10	O4	107,2	3,0	C3	Cr	C4	35,9	1,2
C11	C10	O4	131,7	3,6	C4	Cr	C5	36,4	1,3
C1	C2	O5	119,3	2,4	C5	Cr	C6	37,9	1,1
C3	C2	O5	118,2	2,6	C6	Cr	C1	38,4	0,9
Cr	C7	O1	174,6	2,8	C2	O5	O4	84,6	1,6
Cr	C8	O2	179,2	2,9	O5	O4	C10	101,5	2,3

T A B L E A U 1 5

Equation du plan moyen benzénique

$$- 0.67174x + 1.45441y + 0.92656z = - 0.61082$$

Distances des atomes au plan moyen

C1	0,083	C7	2,859	O2	3,327
C2	-0,036	C8	2,738	O3	3,443
C3	0,089	C9	2,833	O4	0,208
C4	0,011	C10	0,126	O5	0,079
C5	-0,121	C11	0,131	Cr	1,719
C6	-0,025	O1	3,643		

l'égalité des longueurs de liaisons C-O de la fonction phénol, C-O de la fonction cétone et celle de la liaison hydrogène, dans les deux structures (figure 18)

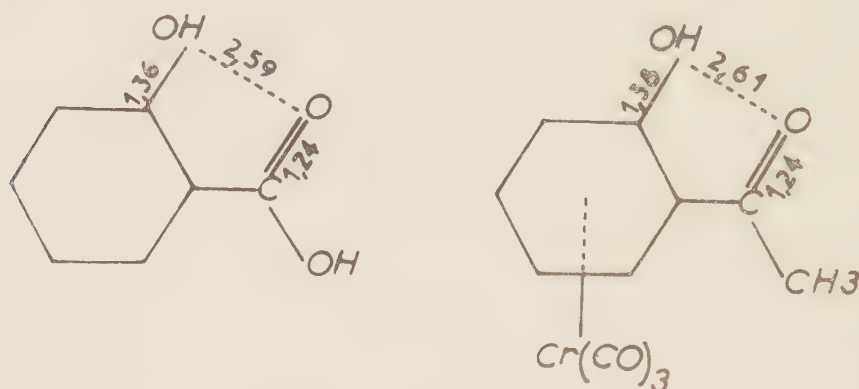


figure 18

Dans la molécule de 1'-hydroxy acétyl benchrotrène il semble donc, à la précision des résultats près, qu'il n'existe ni empêchement stérique entre substituants ni interaction entre le trépied carbonyle et les fonctions phénol ou acétyle.

Etant données les hypothèses formulées par BESANCON et TIROUFLET pour expliquer l'inversion de stéréospécificité de la cétone hydroxylée et de la cétone méthoxylée, il était important de vérifier que la conformation privilégiée de cette cétone, en présence du trépied carbonyle, était bien imposée par la chélation.



O-HYDROXY- γ -ACETYL-13ENCHROTRENE ACTIF

figure 16

II.5.- CONCLUSION DU CHAPITRE II.

L'étude radiocristallographique des trois composés décrits dans ce chapitre a permis :

a) de montrer que l'inversion de stéréospécificité entre la cétone hydroxylée et la cétone méthoxylée, observée expérimentalement dans la synthèse magnésienne ou la réduction par les hydrures, résulte bien de conformations privilégiées spécifiques pour chacune des cétones et ne concerne pas les complexes de transition. Pour la cétone méthoxylée, cette conformation est imposée par la répulsion dipolaire entre l'oxygène du radical acétyle et celui du substituant méthoxylé; pour la cétone hydroxylée elle est imposée par la chélation.

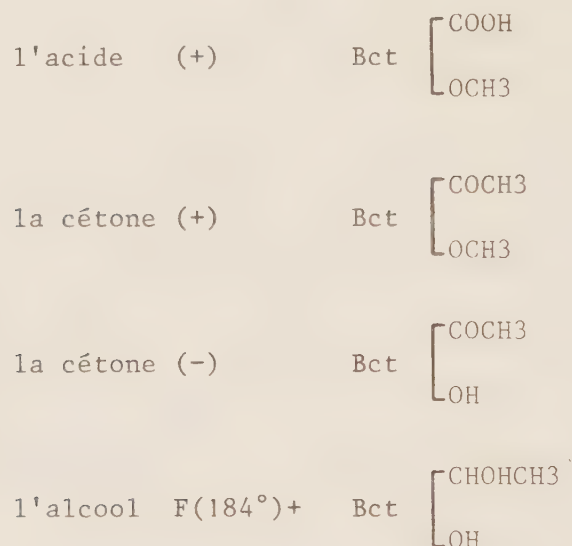
b) d'apporter une nouvelle donnée structurale pour expliquer la différence de stéréospécificité observée entre les cétones dans les réactions où se manifestent les phénomènes d'induction asymétrique. En effet l'action de C_2H_5MgBr sur la cétone hydroxylée donne un seul alcool $F=114^\circ$. Par contre la même réaction avec la cétone méthoxylée conduit aux deux alcools diastéréoisomères attendus $F=75^\circ$ (prépondérant) et $F=104^\circ$ (minoritaire). Il n'est pas impossible de penser que dans la cétone méthoxylée où il y a rotation du plan acétyl de 21° et du substituant méthoxy par rapport au plan du noyau benzénique, la formation des états de transition avec complexation de l'atome métallique du réactif magnésien soit plus facile que dans la cétone hydroxylée où les substituants acétyle et hydroxy sont situés dans le plan du noyau benzénique.

c) de confirmer la configuration absolue de l'énantiomère dextrogyre de la forme $F\ 70^\circ$ de l'O-méthoxy (hydroxy - 1' éthyl) chrome tricarbonyle qui est la forme :



configuration identique à celle proposée par BESANCON et TIROUFLET.

La confirmation de ce résultat permet d'affirmer par déduction, que :



ont pour configurations absolues respectives :

(+) : acide (1 S) méthoxy 2 benzoïque chrome tricarbonyle

(+) : (1 S) méthoxy - 2 acétyl benchrotrène

(-) : (1 S) hydroxy - 2 acétyl benchrotrène

alcool F=184° (-) : (1 S) hydroxy - 2 [(S) hydroxy - 1' éthyl] benchrotrène

Enfin étant donné la configuration absolue de l'alcool déterminée en utilisant la diffusion anormale des rayons X et les conformations privilégiées des cétones de départ, les chimistes peuvent émettre des hypothèses sur les mécanismes réactionnels, en particulier au cours de la réduction par les hydrures ou sur les états de transition avec complexation de l'atome métallique dans les synthèses magnésiennes.

BIBLIOGRAPHIE

- BESANCON J. et TIROUFLET J., *Bull. Soc. Chim.* (1969) 3, 861
- BESANCON J., TAINTURIER G. et TIROUFLET J., *Bull. Soc. Chim.* (1971) 1804
- BESANCON J., *Thèse* (1969) *Faculté des Sciences, Université de Dijon*
- CAHN R.S., CHRISTOPHER INGOLD et PRELOG V., *Angew. Chem. internat. Edit.* (1966) vol. 5, n° 4, 385
- CARTER O.L., McPHAIL A.T. et SIM G.A., *J. Chem. Soc.* (1967) A, 1619
- COCHRAN W., *Acta Cryst.* (1953) 6, 260
- CRAM D.J. et KOPECKY K.R., *J. Am. Chem. Soc.* (1959) 81, 2748
- CRAM D.J. et WILSON D.R., *J. Am. Chem. Soc.* (1963) 85, 1245
- DABARD R. et MEYER A., *C.R. Acad. Sci.* (1967) 264, série C, 903
- DUSAUSOY Y., PROTAS J., BESANCON J. et TIROUFLET J., *C.R. Acad. Sci.* (1970) 271, série C, 1070
- DUSAUSOY Y., PROTAS J. et BESANCON J., *C.R. Acad. Sci.* (1971) 272, série C, 282
- HOREAU A., *Tetrahedron Letters* (1966) 22, 3047
- HUTTNER G., FISCHER E.O., FISCHER R.D., CARTER O.L., McPHAIL A.T. et SIM G.A., *J. Organométal. Chem.* (1966) 6, 288

PAULING L., *The nature of chemical bond* (1960) Cornell University Press

PEERDEMAN A.F., VAN BOMMEL A.J. et BIJVOET J.M., *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.* (1951) 54, 16-19

SCHLOGL K., *Fortschr. Chem. Forschg.* (1966) 6, 479

CHAPITRE III

CONFIGURATION RELATIVE D'ALCOOLS TERTIAIRES BENCHRÔTRENIQUES
PORTANT UN NOYAU BENZENIQUE SUR LE CARBONE FONCTIONNEL

III.1.- INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent nous nous sommes intéressés à la configuration des alcools secondaires et aux conformations spécifiques des cétones de départ. Les mêmes problèmes de configurations et de conformations se posent pour les alcools tertiaires obtenus par synthèse magnésienne sur les cétones (figure 1).

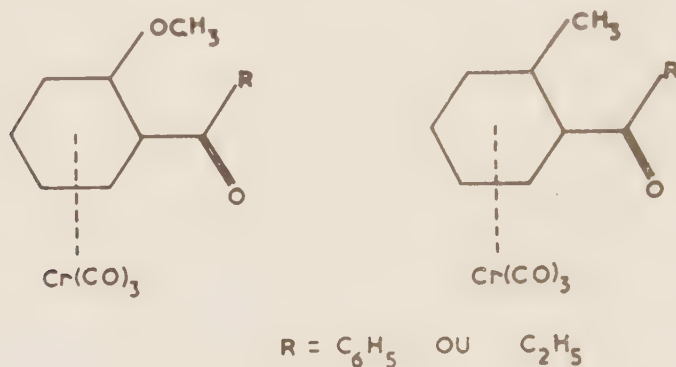


figure 1

La réaction opère toujours selon la séquence (Ml,Sd) + Ac : La cétone substrat porte les deux caractéristiques Ml (marquage latéral par complexation de l'une des faces du noyau benzénique) et Sd (disubstitution dissymétrique du cycle benzénique). La réaction entraîne la création d'une asymétrie carbonée Ac. Dans ce type de réaction, la stéréosélectivité attendue résultera de l'aptitude pour un réactif achiral (réactif de GRIGNARD) à distinguer les deux faces diastéréotopiques d'une cétone qui présente la particularité de porter un radical métallocénique.

Toutes les synthèses magnésiennes (BESANCON 1972) ont été conduites sur les formes racémiques de ces cétones. Elles donnent concuremment les deux alcools tertiaires diastéréoisomères attendus (figure 2).

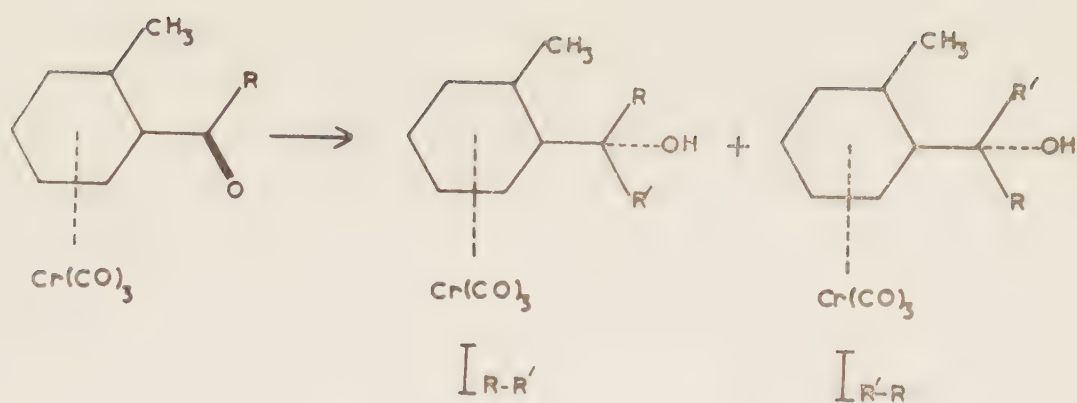


figure 2

En fait lors de la synthèse magnésienne on obtient souvent à côté des deux alcools tertiaires qui résultent d'une addition normale, les deux alcools secondaires résultant de la réduction de la cétone par le magnésien. La réaction présente donc un double caractère diastéréogène.

III.1.1.- Résultats

L'analyse critique des résultats obtenus par BESANCON (1972) concernant ce type de réaction amène aux conclusions suivantes :

a) La réaction est toujours très stéréosélective. Celle-ci est particulièrement marquée dans la série méthoxylée où le pourcentage de l'alcool minoritaire ne dépasse guère 10%. Pour la série méthylée, elle demeure encore très nette (30% pour le minoritaire) (Tableau 1).

b) Si on inverse la chronologie de l'introduction des substituants phényle et alcoyle, l'alcool majoritaire final présente toujours la même configuration. (figure 3)

TABLEAU 1

Cétone	Magnésiens	% des alcools diastéréoisomères			
Bct $\begin{bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{COCH}_3 \end{bmatrix}$	+ C ₆ H ₅ MgBr	$\longrightarrow$ I $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	70%	+	I' $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ 30%
Bct $\begin{bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{COC}_6\text{H}_5 \end{bmatrix}$	+ CH ₃ MgI	$\longrightarrow$ I $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	74%	+	I' $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ 26%
Bct $\begin{bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{COC}_2\text{H}_5 \end{bmatrix}$	+ C ₆ H ₅ MgBr	$\longrightarrow$ I $\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	72%	+	I' $\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ 28%
Bct $\begin{bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{COC}_6\text{H}_5 \end{bmatrix}$	+ C ₂ H ₅ MgBr	$\longrightarrow$ I $\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	traces	+	I' $\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ traces

Par contre des résultats récents montrent que l'inversion de chronologie d'introduction des deux groupes alcoyles CH₃ et C₂H₅ entraîne une inversion de la configuration de l'alcool majoritaire

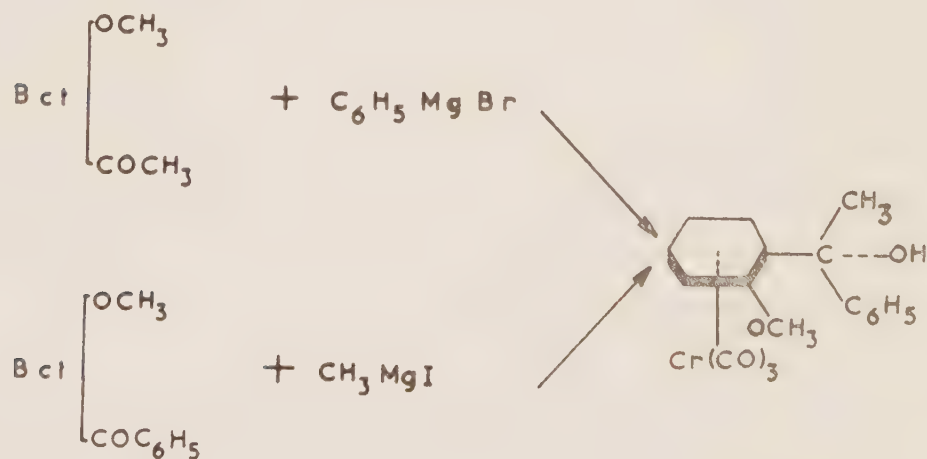


figure 3

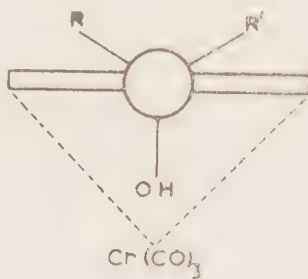
c) La stéréochimie de l'alcool majoritaire est la même pour les deux séries de cétones (méthylée et méthoxylée en ortho). Mais ce résultat n'est pas général : dans la série du ferrocène, si l'inducteur est un groupe alcoyle la stéréochimie de l'alcool majoritaire dans les deux séries est également la même mais elle s'inverse lorsque l'inducteur est un groupe chélatant de type $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ou un pont triméthyléné. L'interprétation de ces résultats, encore à l'étude, fera l'objet d'une publication ultérieure.

III.1.2.- Méthodes de détermination des configurations.

Les hypothèses de configurations relatives des différents diastéréoisomères isolés s'appuient sur des données spectroscopiques (infrarouge et R.M.N.).

III.1.2.1.- Spectres infrarouges

Les spectres infrarouges des alcools montrent tous une bande caractéristique de vibration OH à $3570 - 3610 \text{ cm}^{-1}$ et une bande ou un épaulement vers 3570 cm^{-1} qui caractérise une liaison hydrogène intramoléculaire entre le groupement OH et le coordinat $\text{Cr}(\text{CO})_3$. (JACKSON 1965). La conformation privilégiée pour ces alcools place donc le groupement hydroxyle obligatoirement en endo (figure 4).



(figure 4)

L'atténuation plus ou moins forte de la deuxième bande traduit vraisemblablement un écart plus ou moins important par rapport à cette conformation idéale. (Tableau 2)

TABLEAU 2

	O — H	O --- H --- Cr(CO) ₃	
	pic principal	épaulement	pic secondaire
I _{ac} M	3610 cm ⁻¹		
I _{ac} m	3577	3592	
I _{bc} M	3610		3560
I _{bc} m	3570		3595
I _{cc}	3620 - 3550 - 3560?		

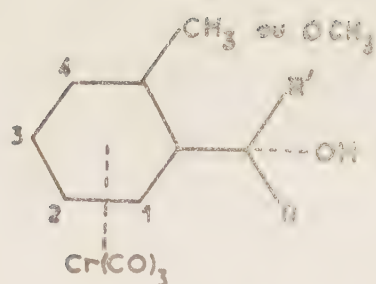
a = CH₃ b = C₂H₅ c = C₆H₅

M : majoritaire m : minoritaire

III.1.2.2.- Spectres R.M.N.

L'analyse des spectres R.M.N. indique que pour tous les alcools auxquels sont attribués la configuration I (figure 5) il apparaît :

- un blindage des protons du groupe méthylé ou méthoxylé A
- un déblindage du proton H1



$R' = a \text{ ou } b \text{ ou } c = R \quad a \neq b$

TABLEAU 3

composés	OCH_3	1	2	3	4	5	6
1. a	1,03	d 5,74	t 4,73	t 5,60	d 4,97	s 2,10	s 3,28
2. mi	1,03	d 5,85	t 4,85	t 5,64	d 4,97	s 1,81	4,11
3. a	1,03	d 5,32	t 4,59	t 5,50	d 4,92	t 0,94	s 3,40
4. mi	1,03	d 5,87	t 4,80	t 5,55	d 4,91	t 0,83	s 3,92
CH_3							
5. a	1,03	d 5,95	t 5,05	t 5,57	d 4,97	s 2,09	s 3,21
6. mi	2,00	d 5,96	t 5,17	t 5,61	d 4,97	s 1,85	s 2,04
7. a	1,51	d 5,20	t 4,90	t 5,50	d 4,93	q 2,35 : t 0,94	s 2,28
8. m	2,05	d 6,04	t 5,16	t 5,60	d 4,93	q 2,13 : t 0,81	s 1,68

a = CH_3

b = C_2H_5

c = C_2H

majoritaire

mi : minoritaire

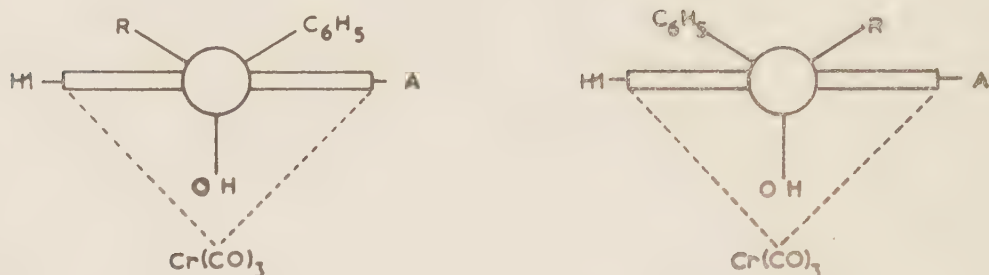
singulet

d : doublet

t : triplet

m : multiplet

par rapport aux mêmes protons de la série diastéréoisomère de configuration II (Tableau 3)



$R = \text{CH}_3 \text{ ou } \text{C}_2\text{H}_5$

$A = \text{CH}_3 \text{ ou } \text{OCH}_3$

figure 5

En effet, si l'on compare les déplacements chimiques des protons du composé I_{bc} majoritaire (Tableau 3) et ceux du même composé I_{bc} minoritaire, on constate que les protons du méthyle situés en ortho sont plus blindés dans le minoritaire (2,05 contre 2,51 ppm). Parallèlement le proton H1 de l'alcool minoritaire est déblindé (6,04 contre 5,20 ppm). Compte tenu du domaine d'anisotropie du groupe phényle, ces deux résultats suggèrent que ce groupe se place en configuration I pour le composé minoritaire et en configuration II pour le majoritaire.

Le raisonnement précédent permet de proposer la configuration relative des deux éléments d'asymétrie. Cette configuration relative sera en systématique R.S. de CAHN, INGOLD et PRELOG (1966)

pour l'alcool majoritaire :

(1 S) méthyl - 2 [(S) hydroxy - 1' phényl - 1' propyl] Bct
ou (1 R) méthyl - 2 [(R) hydroxy - 1' phényl - 1' propyl] Bct

pour l'alcool minoritaire

(1 S) méthyl - 2 [(R) hydroxy - 1' phényl - 1' propyl] Bct
ou (1 R) méthyl - 2 [(S) hydroxy - 1' phényl - 1' propyl] Bct

Par contre l'attribution d'une stéréochimie aux alcools majoritaire et minoritaire I_{ac} de la série méthylée est beaucoup plus difficile car il n'apparaît pas de différence entre le blindage du proton H1 du diastéréoisomère majoritaire (5,95 ppm) et celui du même proton du diastéréoisomère minoritaire (5,96 ppm).

Les conclusions stéréochimiques à partir des données spectroscopiques laissent donc subsister une certaine marge d'incertitude. D'abord la bande caractéristique vers 3570 cm^{-1} observée en spectrographie infrarouge est attribuée à une liaison hydrogène entre le groupe OH et le coordat $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Or aucune étude sur la nature de cette liaison ni même aucune preuve de son existence n'ont été faites jusqu'à présent. Par ailleurs les conclusions tirées de l'interprétation des spectres R.M.N. ne peuvent être avancées qu'avec prudence et ne présentent pas un caractère de certitude absolue. Des résultats très récents montrent en effet que si on remplace le groupe phényle par un groupe éthyle sur le carbone asymétrique pour obtenir le composé suivant (figure 6)

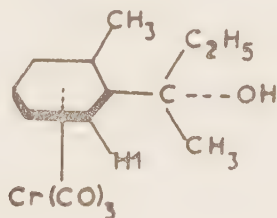


figure 6

on observe que les blindages des protons du méthyle situé en ortho ou de l'hydrogène H1 sont du même ordre de grandeur que

ceux obtenus lorsque le carbone asymétrique porte un groupe C_6H_5 . Nous noterons enfin que les données R.M.N. habituelles sont impuissantes pour aborder le problème de la configuration relative des alcools du type ci-dessus (figure 6).

III.1.3.- Conclusion

L'étude cristallographique que nous avons entreprise s'imposait pour différentes raisons

- Tout d'abord elle va nous permettre de décider si les configurations relatives avancées par voie de raisonnements physico-chimiques correspondent à la structure effective.

- De plus seule l'analyse cristallographique nous permettra de définir les aspects conformationnels des structures considérées. Dans le cas présent ces aspects conformationnels concernent essentiellement l'orientation du trépied carbonyle et l'inclinaison du groupe phényle par rapport au noyau benzénique complexé. La connaissance de ces deux éléments structuraux nous apparaît fondamentale eu égard aux hypothèses avancées pour interpréter les résultats RMN. Il est en effet évident que l'origine des glissements chimiques des différents protons que nous avons considérés doit prendre en considération le site occupé par ces protons dans les domaines d'anisotropie non seulement du groupe phényle mais éventuellement des carbonyles. Seule la détermination exacte de la position de ces deux groupements peut servir de base à une discussion cohérente.

Nous avons donc repris par analyse structurale aux rayons X l'étude de la conformation et de la configuration des molécules des deux formes diastéréoisomères F 89°C (majoritaire) et F 163°C (minoritaire) du méthyl 2 [hydroxy - 1' - Phényle 1' propyl] Bct (figure 7).

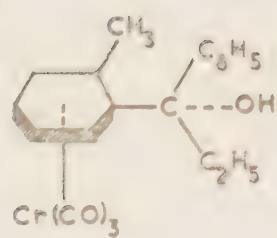
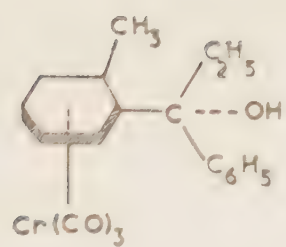


Figure 2

III.2.- STRUCTURES CRISTALLINES DES DEUX ALCOOLS DIASTEREÏSOMERES
RACEMIQES DU METHYL-2(HYDROXY-1' PHENYL-1' PROPYL) BCT

III.2.1.- Paramètres cristallins - Résolution des structures

III.2.1.1.- Forme F=89°C (majoritaire)

Le composé racémique de la forme F=89°C cristallise dans l'holoédrie du système triclinique. Les paramètres de la maille ont pour valeurs :

$$\begin{array}{lll} a=12,83 \pm 0,03 \text{ \AA} & b=10,98 \pm 0,03 \text{ \AA} & c=6,59 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ \alpha = 72^{\circ}87 & \beta = 101^{\circ}95 & \gamma = 112^{\circ}16 \\ v = 817,14 \text{ \AA}^3 & d_c = 1,41 & Z = 2 \end{array}$$

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur diffractomètre automatique. Les 1450 réflexions indépendantes satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0,15$ ont été corrigés des phénomènes de Lorentz et de polarisation.

III.2.1.2.- Forme F=163°C (minoritaire)

Le composé racémique de la forme F=163°C cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique avec les paramètres suivants :

$$\begin{array}{llll} a=21,00 \pm 0,03 \text{ \AA} & b=17,79 \pm 0,03 \text{ \AA} & c=12,43 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ \beta=111^{\circ}51 & v=3407 \text{ \AA}^3 & d_c=1,41 & Z=8 \text{ molécules} \end{array}$$

Les conditions régissant la présence des réflexions sont

$$\begin{array}{lll} \text{sur (h k l)} & h + k = 2n & \text{mode de réseau C} \\ \text{sur (h o l)} & l = 2n & \text{miroir de glissement c} \end{array}$$

Les deux groupes d'espace possibles sont donc le groupe non centrosymétrique Cc (n°19 des Tables Internationales), l'unité asymétrique étant alors constituée de deux molécules, et le groupe centrosymétrique C 2/c (n°15 des Tables Internationales) avec 8 molécules équivalentes dans la maille.

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur diffractomètre automatique en utilisant le rayonnement K α du cuivre. Les 907 réflexions retenues pour la résolution de la structure, ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation.

Afin de lever l'indétermination sur la centrosymétrie, les facteurs de structure normalisés, E_h , ont été calculés. L'étude de la distribution des grandeurs $|\overline{E_h}|^2$, $|\overline{E_h}|$ et $|\overline{E_h^2 - 1}|$ conduit sans ambiguïté à la centrosymétrie.

	Centro	non centro	observé
$\langle \overline{E_h} ^2 \rangle$	1,000	1,000	1,000
$\langle \overline{E_h} \rangle$	0,798	0,886	0,595
$\langle \overline{E_h^2 - 1} \rangle$	0,968	0,736	1,256
$ \overline{E_h} > 1$	32,00	37,00	31,64
$ \overline{E_h} > 2$	5,00	2,00	6,53
$ \overline{E_h} > 3$	0,30	0,01	0,67

III.2.1.3.- Résolution des structures

Les deux structures ont été résolues par la méthode dite de l'atome lourd. L'interprétation des pics de la fonction de PATTERSON a permis de déterminer les coordonnées fractionnaires de l'atome de chrome. Celles-ci affinées par méthode de moindres carrés

T A B L E A U 3

Alcool majoritaire

Coordonnées atomiques et écarts - type

	x		y		z	
Cr	0.08237	(11)	0.28767	(13)	0.06365	(23)
C1	0.20572	(93)	0.29847	(87)	-0.13999	(161)
C2	0.18659	(98)	0.42593	(95)	-0.20505	(158)
C3	0.07373	(109)	0.42482	(101)	-0.25444	(166)
C4	-0.01975	(116)	0.30646	(101)	-0.25233	(176)
C5	-0.00017	(106)	0.18008	(113)	-0.19778	(167)
C6	0.11092	(94)	0.17993	(95)	-0.14380	(161)
C7	0.27792	(156)	0.56247	(110)	-0.22460	(228)
C8	0.32371	(99)	0.28821	(89)	-0.09134	(172)
C9	0.37089	(107)	0.32720	(118)	-0.30647	(191)
C10	0.49581	(131)	0.32823	(167)	-0.27951	(245)
C11	0.32705	(106)	0.15180	(105)	0.04225	(178)
C12	0.30475	(134)	0.04412	(111)1	-0.06075	(265)
C13	0.31311	(147)	-0.08003	(136)	0.06592	(351)
C14	0.33986	(169)	-0.10193	(152)	0.29005	(285)
C15	0.36242	(162)	0.00222	(185)	0.38708	(269)
C16	0.35622	(107)	0.13138	(139)	0.26178	(221)
CP1	0.11585	(105)	0.16559	(99)	0.30150	(175)
CP2	0.15228	(107)	0.42097	(102)	0.20045	(218)
CP3	-0.04363	(98)	0.25319	(106)	0.18614	(211)
O1	0.13223	(98)	0.08830	(81)	0.45723	(139)
O2	0.19816	(102)	0.51157	(83)	0.28126	(149)
O3	-0.12158	(70)	0.22993	(93)	0.27254	(141)
O4	0.39288	(93)	0.38685	(74)	0.03161	(152)

T A B L E A U 4

Alcool minoritaire

Coordonnées atomiques et écarts - type

	x		y		z	
Cr	0.58104	(10)	0.30345	(15)	-0.02244	(20)
C1	0.62626	(65)	0.28862	(85)	-0.15987	(143)
C2	0.63798	(57)	0.38461	(83)	-0.11050	(121)
C3	0.64572	(59)	0.20599	(105)	-0.08185	(137)
C4	0.67132	(55)	0.39913	(83)	0.00705	(111)
C5	0.68040	(63)	0.22280	(84)	0.03856	(144)
C6	0.69337	(54)	0.32047	(88)	0.08885	(141)
C7	0.73117	(64)	0.32291	(100)	0.21583	(146)
C8	0.68508	(66)	0.50544	(93)	0.05439	(120)
C9	0.64159	(77)	0.58108	(98)	-0.03796	(134)
C10	0.65307	(99)	0.68660	(117)	0.01393	(181)
C11	0.80670	(79)	0.54817	(107)	0.19652	(148)
C12	0.87791	(95)	0.56623	(106)	0.21787	(172)
C13	0.89989	(76)	0.56715	(97)	0.12373	(157)
C14	0.76286	(59)	0.52737	(94)	0.08297	(138)
C15	0.85625	(69)	0.54844	(101)	0.01490	(138)
C16	0.78764	(88)	0.52444	(98)	-0.01033	(145)
CC1	0.51197	(81)	0.38808	(110)	-0.08669	(133)
CC2	0.51897	(94)	0.20502	(125)	-0.06424	(179)
CC3	0.56672	(93)	0.31577	(137)	0.11030	(167)
O1	0.46803	(43)	0.44465	(82)	-0.13077	(96)
O2	0.47882	(63)	0.14286	(116)	-0.09224	(129)
O3	0.55856	(62)	0.32098	(105)	0.19975	(121)
OH	0.67524	(53)	0.51534	(69)	0.16091	(83)

Alcool majoritaire - Tenseur d'agitation thermique

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cr	0.006072	0.008020	0.020194	0.005674	0.003454	-0.005042
C1	0.004844	0.007216	0.020808	0.003453	0.007412	-0.000742
C2	0.007485	0.007672	0.017164	0.004308	0.003941	-0.003088
C3	0.006943	0.009733	0.015532	0.005615	0.000250	-0.003402
C4	0.008774	0.009395	0.021829	0.007539	0.001802	-0.004344
C5	0.007492	0.011220	0.022970	0.006574	0.000234	-0.006424
C6	0.005684	0.009676	0.019631	0.003342	0.003723	-0.011446
C7	0.009923	0.007061	0.038517	0.002152	0.013227	-0.005524
C8	0.005331	0.007665	0.029174	0.002371	0.003074	-0.007403
C9	0.008371	0.012986	0.027320	0.007828	0.015795	0.001914
C10	0.007502	0.019352	0.056231	0.004935	0.017138	-0.025200
C11	0.006386	0.010643	0.026430	0.008172	0.002677	-0.002165
C12	0.007999	0.010022	0.045179	0.007546	0.002845	-0.012986
C13	0.009370	0.010911	0.057571	0.009869	0.003465	0.000214
C14	0.012358	0.016670	0.042402	0.016936	0.006071	0.001615
C15	0.015513	0.020957	0.026594	0.019896	0.011649	0.006456
C16	0.009025	0.017292	0.025127	0.013261	0.006027	0.003947
CP1	0.008789	0.010860	0.024448	0.007215	0.005034	-0.013110
CP2	0.008737	0.009416	0.034662	0.003847	0.002850	-0.014836
CP3	0.006268	0.011999	0.034642	0.008545	0.001168	-0.007997
O1	0.013056	0.013635	0.022332	0.014492	0.003155	-0.000730
O2	0.013597	0.012537	0.039739	0.004347	0.006127	-0.019977
O3	0.008533	0.010725	0.038876	0.004473	-0.002706	-0.023851
O4	0.008533	0.010725	0.038876	0.004473	-0.002706	-0.023851

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cr	0.001577	0.003466	0.005277	0.000024	0.002222	0.000765
C1	0.001871	0.003184	0.006201	0.000852	0.002908	0.001145
C2	0.001598	0.000749	0.000070	0.000203	0.001376	0.005890
C3	0.001425	0.004527	0.002730	-0.000230	0.002225	0.004726
C4	0.001193	0.000000	0.000861	-0.000171	0.001403	0.008051
C5	0.001716	0.002587	0.007984	-0.001905	0.005097	0.000477
C6	0.000953	0.002343	0.008532	-0.002607	0.003755	-0.001075
C7	0.001880	0.003894	0.002480	-0.000703	0.002510	0.005622
C8	0.001950	0.004382	0.009322	0.000156	0.002843	-0.006278
C9	0.002610	0.002017	0.004945	0.001235	0.000428	0.002531
C10	0.004061	0.002207	0.006215	-0.000747	0.003835	0.008488
C11	0.002612	0.006199	0.009960	0.001854	-0.0000382	-0.005347
C12	0.002978	0.004684	0.009310	0.000091	0.001698	0.002141
C13	0.002020	0.001626	0.004773	0.000309	0.001493	0.009198
C14	0.002106	0.001924	0.004118	-0.000349	0.000621	-0.000216
C15	0.002150	0.002779	0.007355	-0.000025	0.005962	0.006428
C16	0.003126	0.000464	0.006636	0.000085	0.005790	0.005203
CC1	0.002212	0.002520	0.002061	0.000642	0.001571	0.008290
CC2	0.002879	0.006188	0.013977	0.000150	0.005670	-0.000335
CC3	0.002869	0.011853	0.006886	0.004903	0.000004	-0.004566
O1	0.002043	0.007171	0.010171	-0.000966	0.004154	-0.001950
O2	0.003998	0.006880	0.016779	-0.002091	0.006710	0.001757
O3	0.003721	0.011411	0.009702	0.002196	0.005082	0.001556
OH	0.002439	0.003253	0.001872	0.000976	0.003156	0.005795

conduisent aux facteurs résiduels $R=0,47$ et $R=0,44$. Des sections de la fonction de densité électronique permettent de mettre alors en évidence le reste des structures. Un affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique individuel et anisotrope conduit pour le diastéréoisomère majoritaire à un facteur de réliabilité $R=0,078$ et pour le minoritaire à $R=0,070$. Les tableaux 3, 4, 5, 6 donnent les valeurs des coordonnées fractionnaires et leurs écarts-type et les composantes du tenseur d'agitation thermique de chaque atome.

III.2.2.- Conformations et configurations des molécules des deux diastéréoisomères

Les conformations et configurations relatives des deux molécules de la forme $F=89^{\circ}\text{C}$ et de la forme $F=163^{\circ}\text{C}$ de l'alcool étudié sont représentées sur les figures 8 et 9.

III.2.2.1.- Le trépied carbonyle

La conformation du trépied carbonyle dans les deux molécules est en parfait accord avec une coordination octaédrique du chrome; les angles C-Cr-C sont en effet de $89^{\circ}4$, $89^{\circ}5$, $89^{\circ}3$ et $89^{\circ}9$, $85^{\circ}1$, $87^{\circ}4$. Les distances chrome-carbone (carbonyle) sont comprises entre $1,77 \text{ \AA}$ et $1,83 \text{ \AA}$, les distances C-O entre $1,16$ et $1,20 \text{ \AA}$. Les distances Cr-O sont sensiblement constantes, à la précision des résultats près, et égales à la moyenne trouvée dans les benchrotrènes ($2,98 \text{ \AA}$). Les angles entre les plans formés par les trois carbones ou les trois oxygènes du trépied carbonyle avec le plan moyen du noyau benzénique sont inférieurs à 3° .

L'orientation du trépied carbonyle par rapport au substrat organique est identique dans la forme $F=89^{\circ}\text{C}$ et la forme $F=163^{\circ}\text{C}$. Elle est telle qu'une des liaisons C-O du trépied éclipse le carbone porteur du radical méthyle. Si l'on considère la circulation des électrons de la liaison $\text{C}\equiv\text{O}$, on admet que cette

circulation présente des analogies avec celle rencontrée dans la molécule d'acétylène c'est à dire qu'elle est (tout au moins partiellement) de révolution autour de l'axe CO. Il en résulte que les protons qui se trouvent dans le prolongement de la liaison $C \equiv O$ seront dans une zone diamagnétique. Ces protons présenteront donc un signal déplacé vers les champs forts. (KLOPMAN 1968)

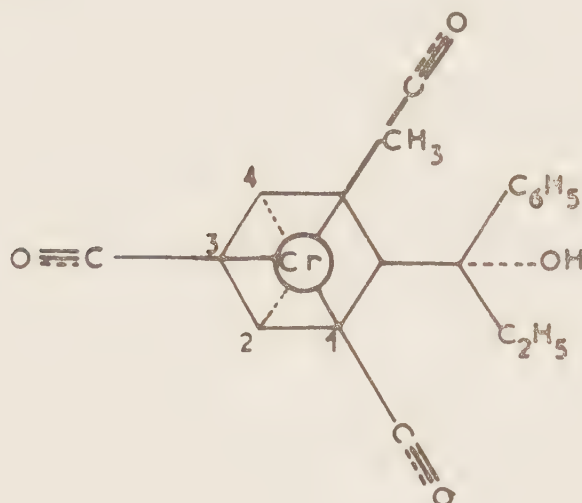


figure 10

L'orientation du trépied avec éclipse du carbone porteur du substituant méthyle (figure 10) est donc favorable au blindage des protons 2 et 4. Les spectres R M N montrent effectivement un déplacement vers les champs forts des signaux correspondants à ces protons. Cette orientation du trépied étant la même dans les deux molécules diastéréoisomères, la différence observée dans les déplacements chimiques du proton H1 et du groupe CH3 situés en ortho de la fonction alcool, peut donc être raisonnablement attribuée à la seule influence du groupe phényle.

III.2.2.2.- Les substrats organiques

Les noyaux benzéniques complexés ne sont pas tout à fait réguliers ($1,38 \text{ \AA}$ à $1,46 \text{ \AA}$ - 115° à 123°) mais restent parfaitement plans puisqu'aucun atome de carbone ne s'écarte de plus

de 0,02 Å du plan moyen benzénique. La valeur moyenne de la liaison C-C est de 1,420 et 1,415 Å dans les deux molécules, valeur identique à celle trouvée dans les autres benchrotrènes.

On remarque par ailleurs dans les deux structures que le méthyle C7 s'écarte un peu du plan moyen benzène (0,04 et 0,09 Å) et que l'angle C1-C2-C7 a pour valeur 130 et 125°. Cet écart par rapport à l'angle théorique de 120° est probablement dû à l'empêchement stérique entre le méthyle et l'oxygène de la fonction alcool, la distance entre le carbone et l'oxygène n'étant que de 2,88 Å et de 2,81 Å. Cet empêchement stérique se manifeste également dans la valeur des angles de liaisons du carbone tétraédrique C8 (113°7 à 106°7 et 114°3 à 103°3) qui s'éloignent sensiblement de la valeur 109°.

III.2.2.3.- Configurations moléculaires

Les configurations relatives des molécules des deux diastéréoisomères sont représentées sur les figures 8 et 9. Les deux centres d'asymétrie sont le carbone fonctionnel de la fonction alcool (asymétrie centrée) et le reste métallocénique (asymétrie plane). Compte tenu des conventions adoptées par SCHLOGL (1966), la stéréochimie des composés est la suivante :

alcool majoritaire

(1S)méthyl-2 [(S)hydroxy 1' - phényl 1' - propyl] Bct
et (1R)méthyl-2 [(R)hydroxy 1' - phényl 1' - propyl] Bct

alcool minoritaire

(1S)méthyl-2 [(R)hydroxy 1' - phényl 1' - propyl] Bct
et (1R)méthyl-2 [(S)hydroxy 1' - phényl 1' - propyl] Bct

Ces deux configurations relatives sont précisément celles auxquelles conduisaient les résultats des méthodes spectroscopiques infrarouge et résonnance magnétique nucléaire.

En effet, si l'on considère le noyau ϕ fixé sur le carbone asymétrique, on constate que dans la forme majoritaire, il est orienté de telle manière que le proton du carbone C6 se trouve dans la zone d'anisotropie diamagnétique de ce noyau (DYER 1970). Il en résulte un blindage particulièrement élevé de ce proton ($\tau=5,20$). Par contre dans la forme minoritaire ce sont principalement les protons du méthyle C7 qui se trouvent dans la zone diamagnétique du noyau ϕ d'où leurs blindages élevés ($\tau=2,05$). Il faut par ailleurs remarquer que l'angle entre les plans moyens du noyau ϕ et du cycle benzénique complexé de 107° et 98° dans les deux molécules, est particulièrement favorable pour le blindage des protons situés sur le cycle complexé (figure 11).

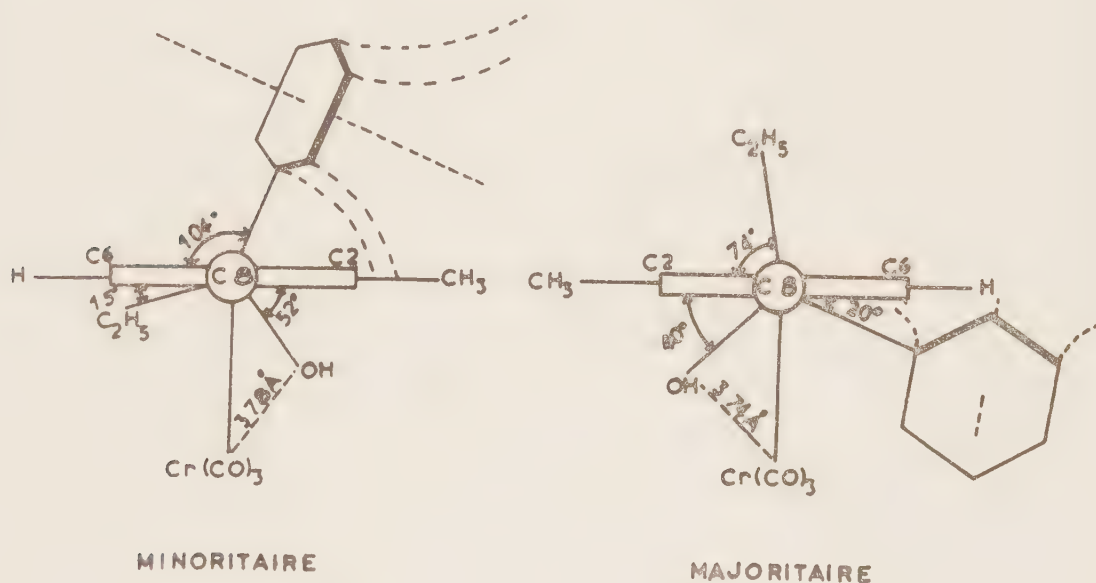


figure 11

Si l'on considère maintenant l'oxygène de la fonction alcool, il se situe dans les deux diastéréoisomères, du même côté que le trépied carbonyle par rapport au plan moyen du noyau benzénique complexé.

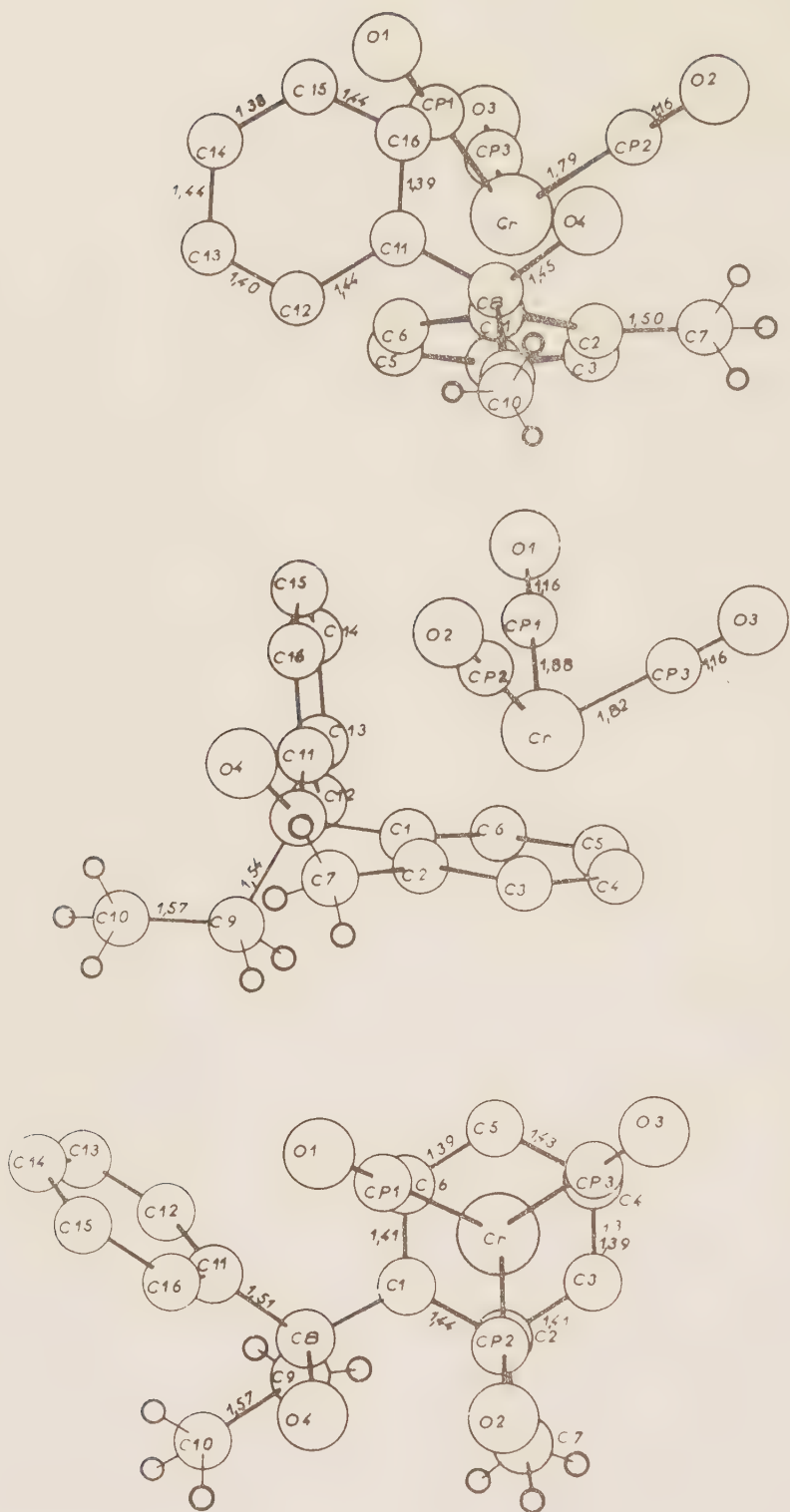
Cette position endo du radical hydroxylé est donc favorable à l'établissement d'une liaison entre OH et le coordina-

$\text{Cr}(\text{CO})_3$ et se traduit effectivement en spectrographie infrarouge, par l'apparition d'une deuxième bande d'absorption. La présence ou l'absence de cette bande de vibration serait donc caractéristique pour situer l'oxygène de la fonction alcool en position endo ou exo. Mais la nature de cette liaison n'est pas actuellement connue. Il faut noter que la distance métal oxygène est sensiblement la même dans les deux diastéréoisomères 3,74 et 3,78 Å. Certains auteurs (JACKSON 1965) émettent l'hypothèse d'une liaison hydrogène O-H-métal pour expliquer la présence de cette vibration vers 3570 cm^{-1} . Il est, pour le moment, difficile de vérifier cette hypothèse. Une étude de diffraction aux neutrons permettrait peut être de localiser le proton et de répondre à cette question laissée en suspens.

T A B L E A U 7

Distances int  ratomiques de la molécule de l'alcool majoritaire

		d��	��			d��	��
C1	C2	1,437	0,015	Cr	C1	2,228	0,013
C2	C3	1,413	0,019	Cr	C2	2,257	0,010
C3	C4	1,396	0,014	Cr	C3	2,202	0,009
C4	C5	1,432	0,018	Cr	C4	2,218	0,011
C5	C6	1,396	0,018	Cr	C5	2,233	0,011
C6	C1	1,409	0,012	Cr	C6	2,212	0,013
C2	C7	1,504	0,015	Cr	CP1	1,832	0,010
C1	C8	1,521	0,017	Cr	CP2	1,793	0,013
C8	C4	1,453	0,013	Cr	CP3	1,818	0,014
C8	C9	1,537	0,018	CP1	O1	1,162	0,012
C9	C10	1,571	0,023	CP2	O2	1,166	0,015
C8	C11	1,509	0,014	CP3	O3	1,160	0,017
C11	C12	1,442	0,021	Cr	O1	2,993	0,008
C12	C13	1,404	0,019	Cr	O2	2,960	0,009
C13	C14	1,415	0,028	Cr	O3	2,978	0,010
C14	C15	1,381	0,029	Cr	O4	3,747	0,011
C15	C16	1,438	0,023	C10	O4	2,984	0,024
C16	C11	1,390	0,017	C7	O4	2,818	0,019



ALCOOL MAJORITAIRE

PROJECTIONS SUR LES PLANS

YZ—XZ—XY

figure 8

TABLEAU 8

Angles de liaison dans la molécule de l'alcool majoritaire

C1	C2	C3	118,3	1,0	C14	C15	C16	120,2	1,7
C2	C3	C4	123,2	1,1	C15	C16	C11	120,1	1,4
C3	C4	C5	118,3	1,1	C16	C11	C12	120,0	1,2
C4	C5	C6	118,8	1,1	C16	C11	C8	120,5	1,2
C5	C6	C1	123,3	1,0	C1	Cr	C2	37,4	0,4
C6	C1	C2	117,8	0,9	C2	Cr	C3	36,9	0,4
C1	C2	C7	125,1	1,0	C3	Cr	C4	36,8	0,4
C3	C2	C7	116,6	1,0	C4	Cr	C5	37,5	0,4
C6	C1	C8	119,1	0,9	C5	Cr	C6	36,6	0,4
C2	C1	C8	122,6	0,9	C6	Cr	C1	36,9	0,4
C1	C8	O4	107,4	0,9	CP1	Cr	CP2	89,9	0,5
C1	C8	C9	107,1	0,9	CP1	Cr	CP3	85,1	0,5
C8	C9	C10	112,6	1,1	CP2	Cr	CP3	87,4	0,5
C1	C8	C11	113,7	0,9	O1	Cr	O2	90,7	0,3
O4	C8	C11	106,7	0,9	O1	Cr	O3	82,7	0,3
C9	C8	C11	112,6	0,9	O2	Cr	O3	87,4	0,3
C9	C8	O4	109,1	0,9	Cr	CP1	O1	176,2	1,1
C8	C11	C12	119,4	1,1	Cr	CP2	O2	177,1	1,2
C11	C12	C13	118,4	1,4	Cr	CP3	O3	177,1	1,1
C12	C13	C14	121,6	1,7	C10	O4	Cr	125,8	0,4
C13	C14	C15	119,6	1,7					

Alcool majoritaire

Equation du plan moyen benzène complexé

$$+ 0.30785x - 0.42052y - 1.74793z = - 1.52246$$

C1	-0.022	C7	0.092	C13	-0.081	CP1	-2.874
C2	0.022	C8	0.054	C14	-1.417	CP2	-2.741
C3	-0.004	C9	1.519	C15	-2.249	CP3	-2.838
C4	-0.012	C10	1.732	C16	-1.770	O1	-3.651
C5	0.010	C11	-0.469	O4	-0.787	O2	-3.358
C6	0.005	C12	0.411	Cr	-1.723	O3	-3.593

Equation du plan moyen benzène non complexe

$$1.80047x - 0.16142y - 0.19962z = 6.84181$$

C11	-0.006	C13	0.011	C15	0.002
C12	-0.003	C14	-0.010	C16	0.007

Equation du plan défini par C1-C8-O4

$$- 0.78309x - 0.84526y + 1.66955z = - 5.25163$$

Equation du plan défini par C1-C8-C9-C10

$$0.86140x + 2.12115y + 0.34289z = 6.25201$$

C1	0.017	C8	-0.016	C9	-0.020	C10	0.018
----	-------	----	--------	----	--------	-----	-------

Angle entre le plan	{	le plan moyen benzène non complexé	107°00
benzène complexé		le plan défini par C1-C8-O4	139°27
et		le plan défini par C1-C8-C9-C10	106°88

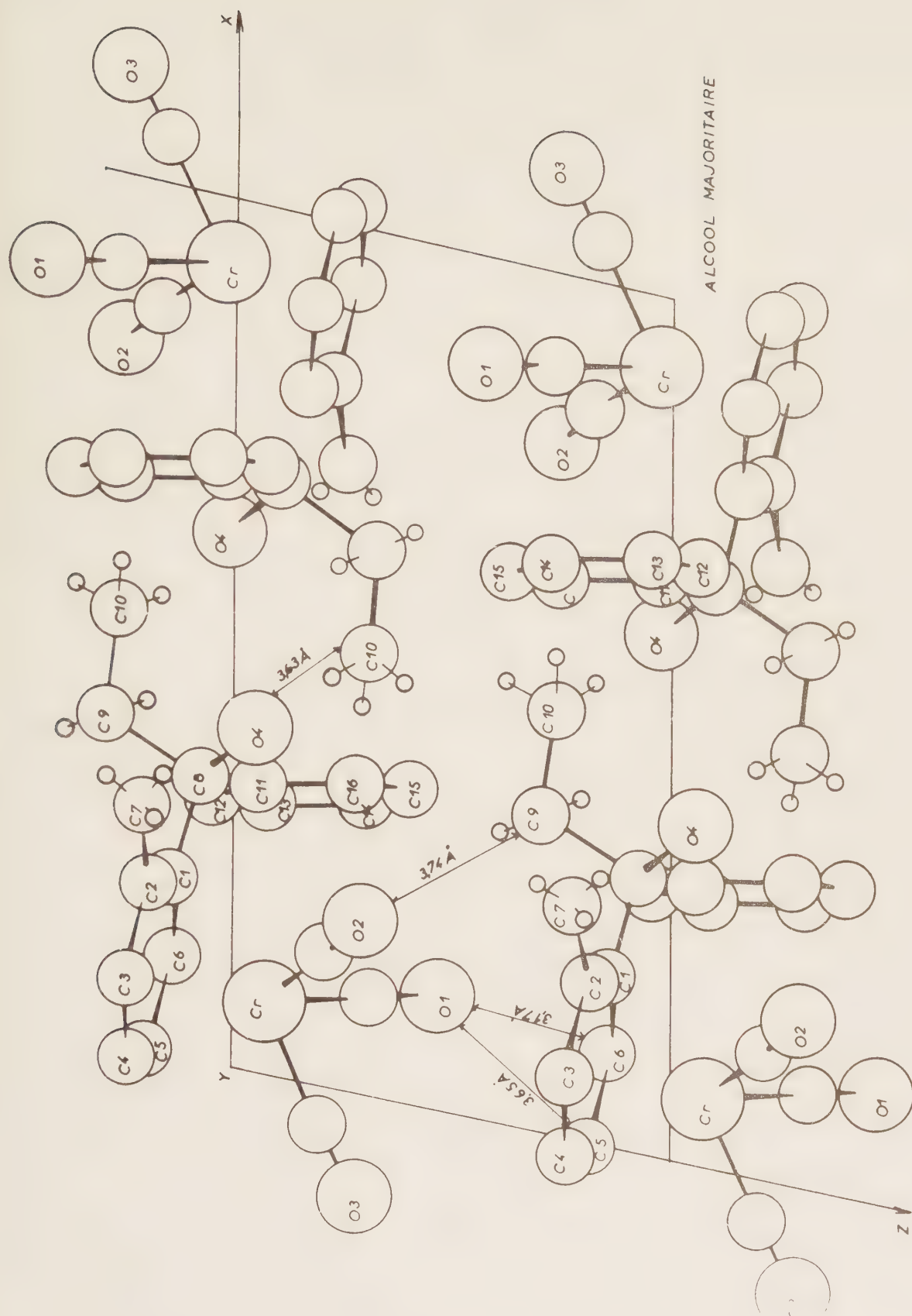


figure 12

T A B L E A U 9

Distances int  ratomiques de la molécule de l'alcool minoritaire

		d��	σ ��			d��	σ ��
C1	C2	1,425	0,020	Cr	C3	2,231	0,015
C2	C3	1,462	0,020	Cr	C4	2,220	0,018
C3	C4	1,401	0,025	Cr	C5	2,231	0,023
C4	C5	1,442	0,023	Cr	C6	2,194	0,018
C5	C6	1,433	0,021	Cr	CC1	1,802	0,016
C6	C1	1,378	0,021	Cr	CC2	1,824	0,020
C2	C7	1,473	0,025	Cr	CC3	1,774	0,030
C1	C8	1,563	0,020	Cr	O1	2,976	0,011
C8	C9	1,538	0,021	Cr	O2	2,984	0,017
C9	C10	1,568	0,026	Cr	O3	2,978	0,021
OH	C8	1,445	0,023	CC1	O1	1,175	0,019
C8	C11	1,576	0,020	CC2	O2	1,160	0,026
C11	C12	1,396	0,022	CC3	O3	1,204	0,036
C12	C13	1,440	0,029	C10	C8	2,587	0,025
C13	C14	1,391	0,037	Cr	OH	3,785	0,010
C14	C15	1,345	0,025	OH	O3	3,789	0,021
C15	C16	1,397	0,027	OH	C9	2,453	0,021
C16	C11	1,433	0,031	C12	OH	2,666	0,023
Cr	C1	2,216	0,013	C10	OH	2,917	0,025
Cr	C2	2,262	0,012	C7	OH	2,881	0,018

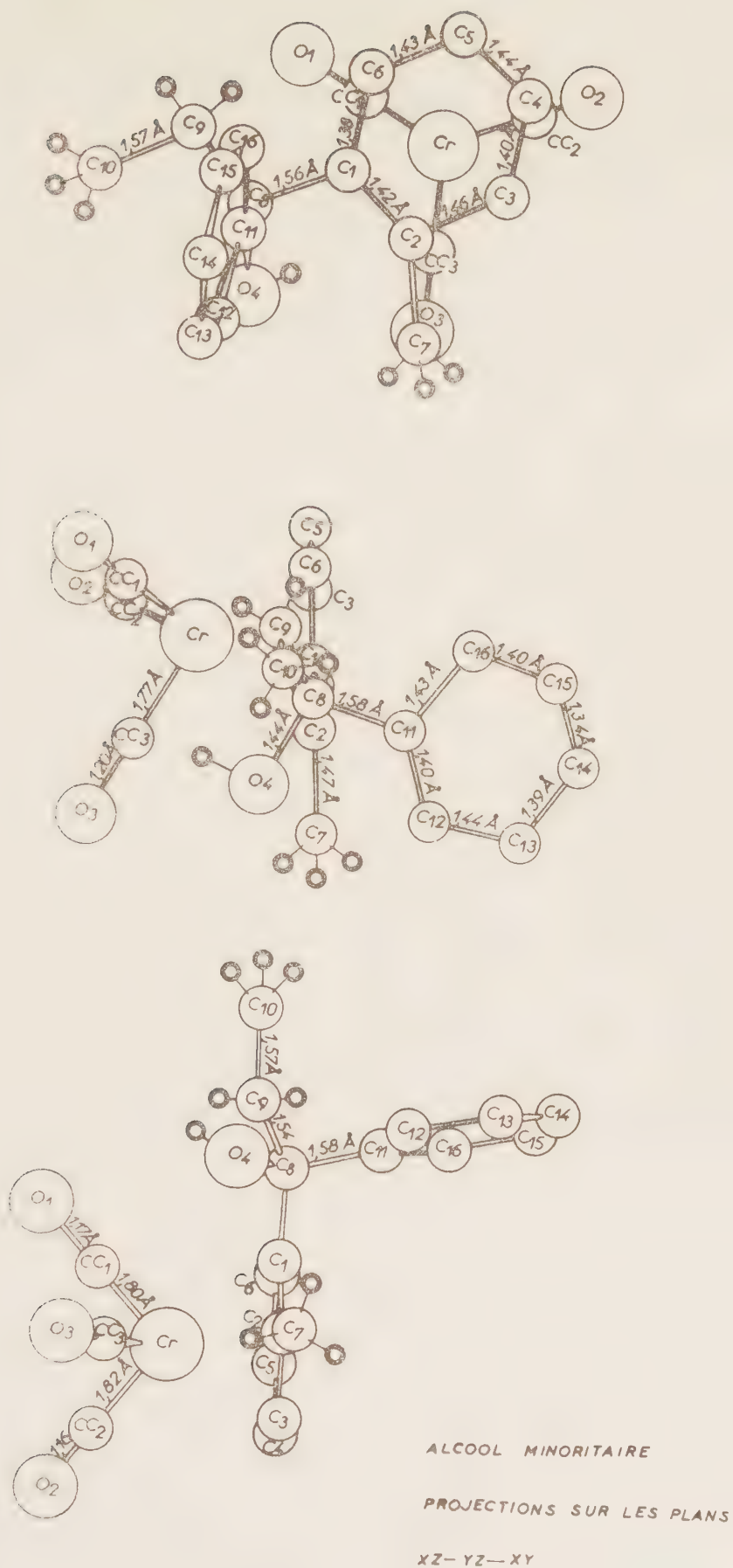


figure 9

TABLEAU 10

Angles de liaison dans la molécule de l'alcool minoritaire

C1	C2	C3	115,5	1,3		C13	C14	C15	122,5	1,9
C2	C3	C4	123,0	1,5		C14	C15	C16	121,4	1,7
C3	C4	C5	118,4	1,5		C15	C16	C11	117,7	1,7
C4	C5	C6	119,1	1,5		C16	C11	C12	121,4	1,6
C5	C6	C1	120,7	1,4		C16	C11	C8	116,2	1,4
C6	C1	C2	123,0	1,3		C1	Cr	C2	37,1	0,5
C1	C2	C7	129,7	1,4		C2	Cr	C3	38,0	0,6
C3	C2	C7	114,7	1,4		C3	Cr	C4	36,7	0,6
C6	C1	C8	117,2	1,3		C4	Cr	C5	37,8	0,6
C2	C1	C8	119,8	1,3		C5	Cr	C6	37,8	0,6
C1	C8	OH	110,7	1,2		CC1	Cr	CC2	88,8	0,9
C1	C8	C9	114,3	1,3		CC1	Cr	CC3	87,6	1,0
C3	C9	C10	112,9	1,5		CC3	Cr	CC2	89,1	1,1
C1	C8	C11	107,8	1,2		O1	Cr	O2	89,4	0,4
OH	C8	C11	103,3	1,2		O1	Cr	O3	89,5	0,4
C8	C8	C11	109,4	1,3		O2	Cr	O3	89,3	0,5
C9	C8	OH	110,6	1,3		Cr	CC1	O1	176,6	1,6
C8	C11	C12	122,4	1,4		Cr	CC2	O2	179,5	2,0
C11	C12	C13	118,1	1,7		Cr	CC3	O3	177,9	2,1
C12	C13	C14	118,7	1,8						

Alcool minoritaire

Equation du plan moyen benzène complexé

$$1.87028x + 0.00467y - 0.19585z = 26.30399$$

C1	0.003	C7	0.040	C13	3.112	CC1	-2.789
C2	-0.002	C8	0.029	C14	4.095	CC2	-2.768
C3	0.010	C9	-0.356	C15	3.824	CC3	-2.774
C4	-0.019	C10	-0.359	C16	2.533	O1	-3.436
C5	0.020	C11	1.483	OH	-0.791	O2	-3.445
C6	-0.013	C12	1.745	Cr	-1.711	O3	-3.468

Equation du plan moyen benzène non complexé

$$- 0.29845x + 1.72377y - 0.27737z = 7.59909$$

C11	0.002	C13	-0.028	C15	0.025
C12	0.018	C14	0.007	C16	-0.023

Equation du plan défini par C1-C8-OH

$$- 1.78719x + 0.44695y - 1.03617z = - 22.76636$$

Equation du plan défini par C1-C8-C9-C10

$$2.03999x + 0.22028y - 0.76685z = 29.87820$$

C1	-0.020	C8	0.021	C9	0.019	C10	-0.019
----	--------	----	-------	----	-------	-----	--------

Angle entre le plan	{	le plan moyen benzène non complexé	98°56
benzène complexé		le plan défini par C1-C8-OH	52°14
et		le plan défini par C8-C9-C10	15°63

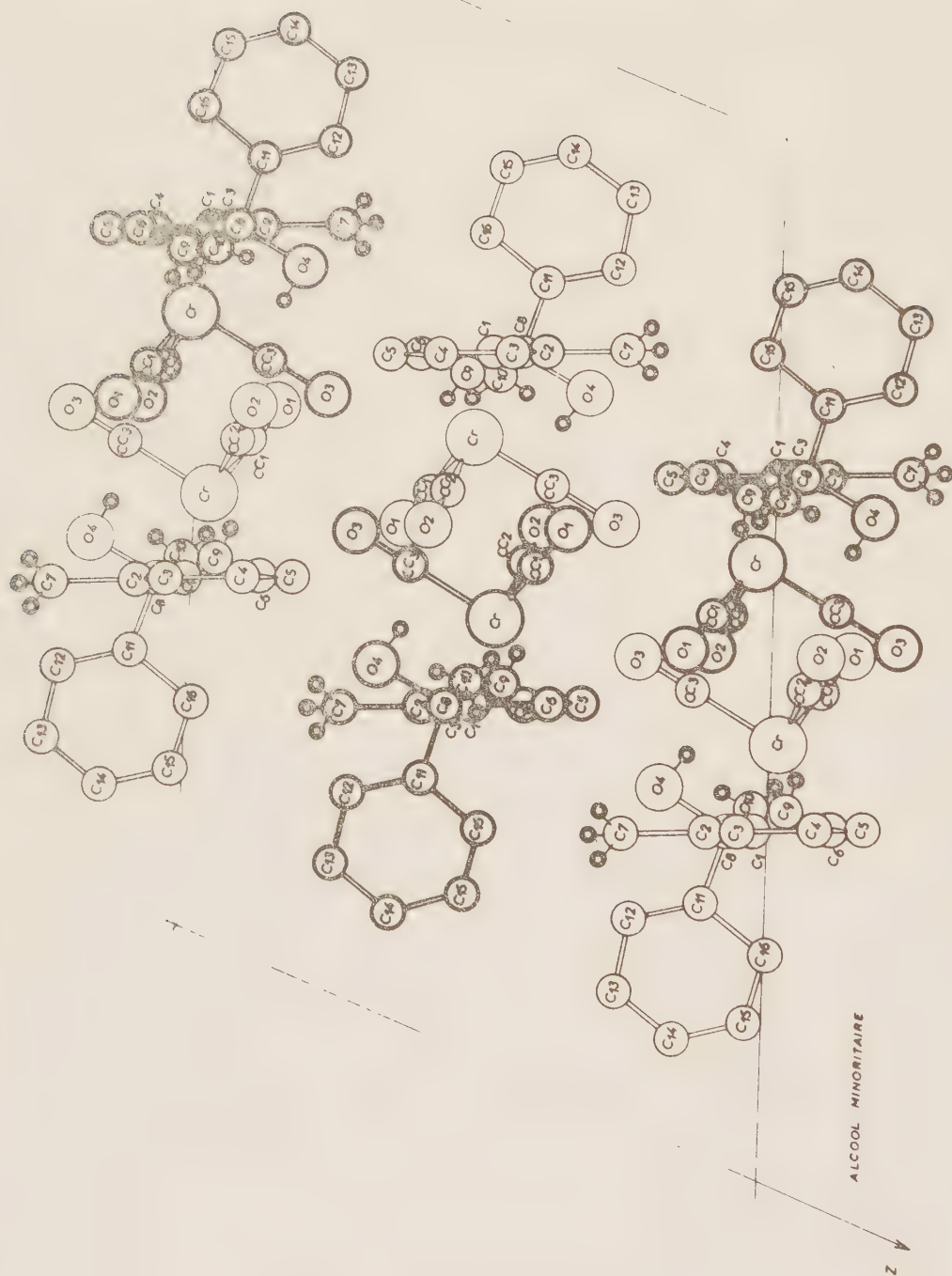


figure 13

III.3.- CONCLUSION

a) L'étude cristallographique des deux diastéréoisomères $F=89^{\circ}\text{C}$ et $F=163^{\circ}\text{C}$ du méthyl 2 [hydroxy - 1' - phényl - 1' propyl] Bct a permis de vérifier que les configurations relatives avancées par voie de raisonnement physico-chimique sont exactes :

- pour la forme $F=163^{\circ}\text{C}$ (minoritaire) les configurations des deux énantiomères sont (figure 14)

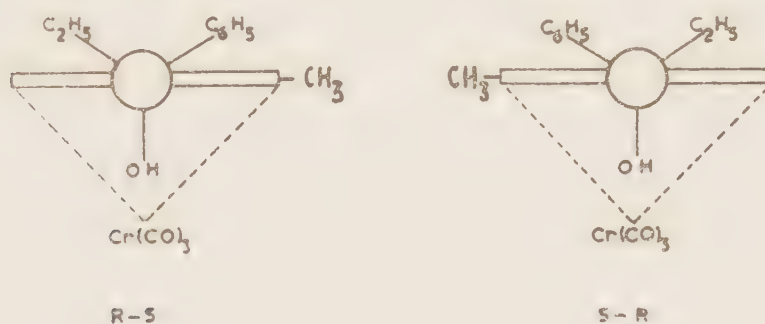


figure 14

- pour la forme $F=89^{\circ}\text{C}$ (majoritaire), les deux énantiomères ont les configurations suivantes (figure 15)

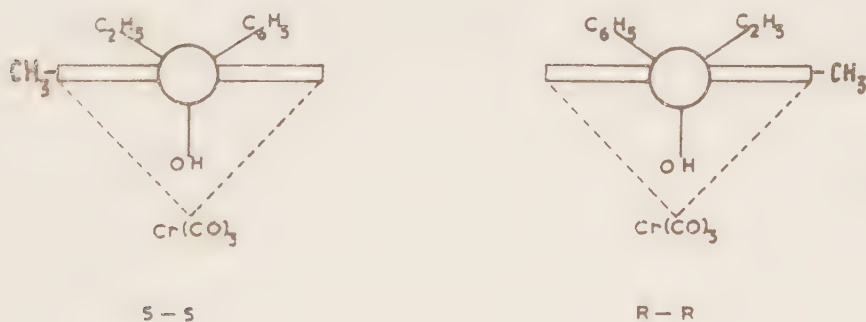


figure 15

b) Cette étude cristallographique a permis par ailleurs de définir deux aspects conformationnels importants : l'orientation du trépied carbonyle et l'inclinaison du groupe phényle par rapport au substrat aromatique. Ces deux résultats justifient les hypothèses

avancées par BESANCON pour interpréter les spectres de résonnance magnétique nucléaire.

c) La position endo du groupement hydroxyle dans les deux diastéréoisomères est compatible avec l'existence d'une liaison entre le groupement OH et le coordinat $\text{Cr}(\text{CO})_3$ se traduisant par une bande caractéristique en infrarouge.

L'accord entre les résultats obtenus par voie physico-chimique et par analyse radiocristallographique ne permet toutefois pas de généraliser cette méthode de détermination de configuration relative des alcools tertiaires ayant un groupe phényle sur le carbone asymétrique. En effet si, à partir des données infrarouge il semble possible de définir la position endo ou exo du groupement OH, par contre l'interprétation des spectres R.M.N. ne peut être avancée qu'avec beaucoup de prudence et ne présente pas un caractère de certitude absolue. Cette interprétation n'est facilitée que dans le seul cas où le plan phényle possède une orientation favorable pour blinder les protons des substituants situés en ortho du carbone porteur de la fonction alcool. Toute autre orientation du plan phényl rend l'interprétation des spectres R.M.N., hasardeuse. Dans ce dernier cas seule l'analyse radiocristallographique permet de résoudre le problème.

BIBLIOGRAPHIE

- BESANCON J., CARD A., DUSAUSOY Y. et TIROUFLET J., C.R. Acad. Sci. (1972) sous presse.
- CAHN R.S., INGOLD C. et PRELOG V., *Angew. Chem. (Int. Edition)* 1966, 5, 385
- DYER J.R., *Spectroscopie d'absorption appliquées aux composés organiques*, DUNOD Paris (1970) p. 91
- DUSAUSOY Y., PROTAS J. et BESANCON J., C.R. Acad. Sci. (1972) sous presse.
- JACKSON I.R., *J. Chem. Soc.* (1965) 2, 1170
- KLOPMAN G. et NOACK K., *Inorg. Chem.* (1968) 7, 579
- SCHLOGL K., *Fortschr. Chem. Forsch.* (1966) 6, 479

CHAPITRE IV

CONFORMATIONS ET CONFIGURATIONS MOLECULAIRES DES COMPLEXES
(X - H CYCLOHEPTA [b] ET [c] THIOPHENE) CHROME TRICARBONYLE

IV.1.- INTRODUCTION

La structure électronique du chrome étant ($3s^2$, $3p^6$, $3d^5$, $4s^1$), la complexation par le chrome hexacarbonyle des dérivés aromatiques ne peut se faire que si ceux-ci disposent en principe de six électrons "libres" permettant au chrome d'accéder à la structure du Krypton. Si, à partir du benzène, on peut obtenir par condensation par $\text{Cr}(\text{CO})_6$, une large gamme de dérivés benchrotréniques, il est également possible d'isoler à partir des dérivés tropilidéniques ou thiophéniques des complexes chrome tricarbonyle. Le cycle tropilidénique possède en effet trois doubles liaisons qui fournissent les six électrons nécessaires à la complexation. Le cycle thiophénique présente une grande analogie avec le cycle benzénique. Cette analogie est due à l'existence d'un "sextet aromatique" qui résulte de la participation du doublet électronique libre de l'hétéroatome à la résonance des quatre électrons π du système des doubles liaisons conjuguées. Sa grande analogie avec le benzène, de plus, n'est pas seulement due à la grande mobilité du doublet libre du soufre mais aussi à la possibilité d'une hybridation entre les orbitales $3p$ et $3d$ de cet hétéroatome qui conduisent entre autres, aux 2 orbitales hybrides, ayant une symétrie et une énergie propres à réaliser une conjugaison avec les orbitales $2p_z$ des carbones. Celles-ci et les quatre orbitales p_z des carbones présentent alors un arrangement hexagonal et l'ensemble se comporte comme les six orbitales p_z du benzène (PULLMAN B et PULLMAN A 1952). Une telle analogie permettait donc de prévoir également la possibilité de formation de complexes chrome tricarbonyle à partir des cycles thiophénique ou tropilidénique. De tels composés ont été isolés.

Mais si l'on oppose le chrome hexacarbonyle à des composés présentant deux cycles susceptibles de complexation, x et y , cette dernière peut alors opérer théoriquement soit sur l'un soit sur l'autre, voir simultanément sur l'un et l'autre des deux cycles (figure 1).

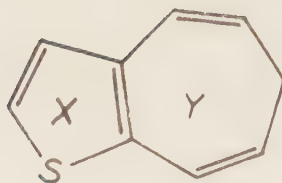


figure 1

Nous nous sommes intéressés à trois familles de ligands libres, chacune caractérisée par

- la position de l'atome de soufre dans le cycle thiophénique (position [b] ou position [c]).
- la position et le nombre de substituants méthylés sur le cycle tropilidénique (5,7 ou 5,7,8 ou 4,5,6)
- la position du carbone tétraédrique du cycle tropilidénique dans les différents ligands d'une même famille (4 et 6 H ou 6 et 8 H ou 4,6 et 8 H).

Les trois familles étudiées ont chacune deux ou trois isomères isolés (GUILARD 1971)

1 : Les diméthyl 5,7 4 et 6 H cyclohepta [c] thiophène dont les structures sont les suivantes figure 2

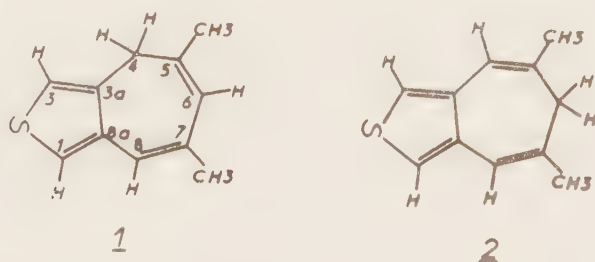


figure 2

2 : Les triméthyl 5,7,8 6 et 8 H cyclohepta [b] thiophène (figure 3).
Le triméthyl 5,7,8 4 H cyclohepta [b] thiophène n'a pu être isolé

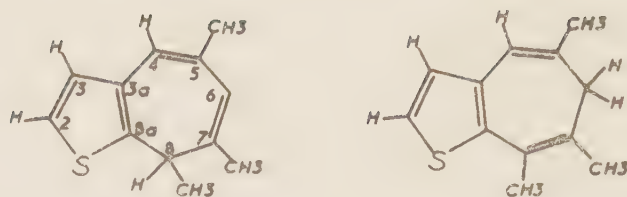


figure 3

3 : Les triméthyl 4,5,7 4,6 et 8 H cyclohepta [b] thiophène dont les structures sont les suivantes (figure 4)

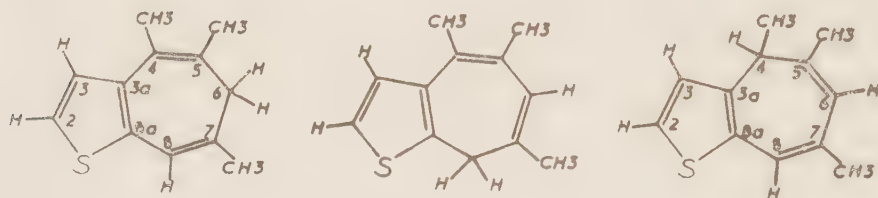


figure 4

Pour ces trois séries de composés se posent les problèmes suivants :

- tous les isomères cités sont ils susceptibles de complexation ?
- la complexation du chrome hexacarbonyle opère-t-elle sur le cycle thiophénique, sur le cycle tropilidénique ou sur les deux ?
- si la complexation se fait au niveau du cycle tropilidénique, pour les deux dernières familles de composés, il se pose le problème de la configuration exo ou endo du méthyle du carbone tétraédrique dans les dérivés de métallation obtenus.

L'examen des spectres de résonance magnétique nucléaire des complexes isolés réalisés par GUILARD (GUILARD R., TIROUFLET J., FOURNARI P., 1971) a permis de répondre d'une manière précise à certains de ces problèmes. Nous exposerons ces résultats dans une première partie. Toutefois pour l'analyse plus complète de ces spectres, il paraissait utile de connaître la conformation des complexes, d'une part celle du substrat organique, d'autre part celle concernant le

trépied carbonyle. L'étude radiocristallographique des complexes a permis de confirmer les résultats obtenus par RMN et d'apporter des éléments nouveaux dans la connaissance des conformations moléculaires (DUSAUSOY Y., GUILARD R., PROTAS J. et TIROUFLET J., 1971), ce sera l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

IV.2.- INTERPRETATION DES SPECTRES R.M.N. DES COMPOSES ISOLES

Nous allons examiner successivement les spectres R.M.N. des composés isolés dans les trois familles étudiées. Rappelons que d'une manière générale la complexation par un métal carbonyle se traduit par un blindage général des protons du cycle complexé et par un tassement des valeurs des constantes de couplages.

IV.2.1.- Famille des cyclohepta [c] thiophène. Tableau I

Sur la *figure 5* nous avons reproduit les spectres R.M.N. des deux cyclohepta [c] thiophène de départ et du seul complexe isolé par métallation de l'un ou de l'autre des ligands libres de départ.

Sur le spectre 1, la symétrie de la molécule 1 se traduit par des signaux uniques correspondant aux deux groupes méthyles, aux deux protons tropilidéniques 4 et 8 et aux deux protons thiophéniques 1 et 3. Le méthylène en 6 apparaît sous forme d'un singulet. Les protons méthyliques sont couplés avec les protons tropilidéniques H4 et H8 adjacents, la constante de couplage est de 1,5 Herz.

Le spectre de l'isomère 2 est légèrement plus complexe. Les protons méthyliques donnent toujours un signal unique, ils sont couplés avec les protons tropilidéniques voisins H6 et H8 qui apparaissent respectivement à 5,60 et 6,52 ppm. Le proton méthylénique en 4 apparaît toujours sous forme d'un singulet mais les protons thiophéniques sont couplés. La constante de couplage $j = 3,1$ Herz est caractéristique d'un dérivé disubstitué $\beta\beta'$ thiophénique non symétrique.

Le spectre du complexe I se rapproche du dérivé 2 précédent. En effet, le déplacement chimique des protons méthyliques, des protons 6 et 8 méthyléniques sont peu modifiés ; par contre les protons thiophéniques H1 et H3 sont considérablement blindés, apparaissant à 5,28 et 5,17 ppm, leur constante de couplage est seulement de 1,5 Herz. Le fait d'observer deux groupes de signaux pour les protons

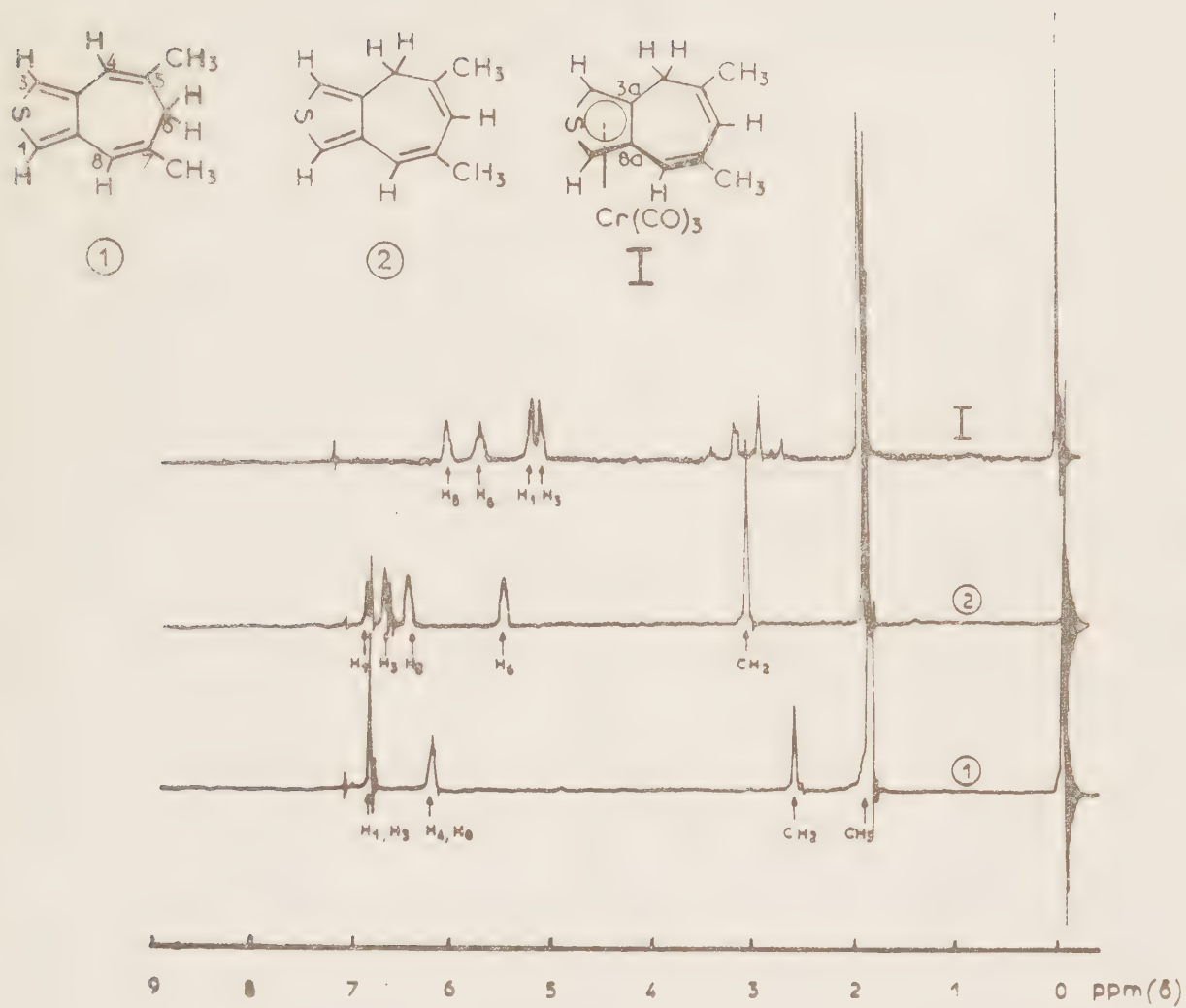
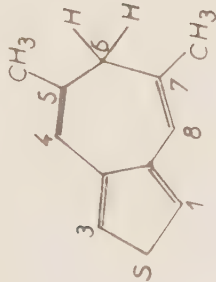
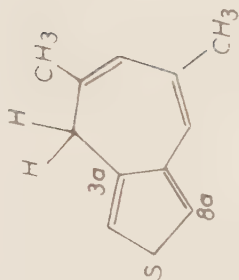
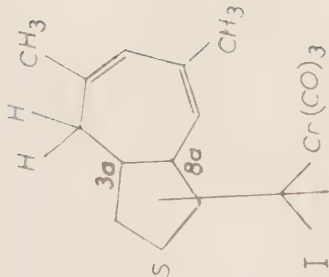


figure 5

T A B L E A U 1

Thiopheno [C] tropilidène



P R O T O N S

P R O T O N S														
Dérivés	Cycle thiophénique				Cycle tropilidénique						Exocyclique			
	H1		H3		C4		C6		C8		CH3 (5)		CH3 (7)	
	m/ i		m/ i		m/ i		m/ i		m/ i		m/ i		m/ i	
1	s/ 2	6, 93	s/ 2	6, 93	M/ 2	6, 32	s/ 2	2, 68	M/ 2	6, 32	d/ 6	1, 93	d/ 6	1, 93
2	d/ 1	6, 92	d/ 1	6, 72	s/ 2	3, 14	M/ 1	5, 60	M/ 1	6, 52	d/ 6	1, 95	d/ 6	1, 95
1	d/ 1	5, 28	d/ 1	5, 17	2d/ 2	3, 12	M/ 1	5, 79	M/ 1	6, 12	s/ 6	1, 98	s/ 6	1, 98

m : multiplicité i : intensité s : singulet d : doublet q : quadruplet M : massif

tropilidéniques traduit le fait que la complexation a opéré sur le ligand libre 2. De plus les modifications apportées au glissement chimique et à la constante de couplage des protons thiophéniques indiquent que le site de complexation correspond au noyau thiophénique.

IV.2.2.- Familles des cyclohepta [b]thiophènes. Tableau 2

Par métallation des trois triméthyls 4,5,7 4,6 et 8H cyclohepta [b] thiophène, on obtient comme dans le cas signalé plus haut, un seul complexe. Dans le tableau 2 nous donnons les valeurs des déplacements chimiques des protons du complexe et du ligand libre qui lui est plus particulièrement apparenté. Les signaux des trois groupements méthyles du dérivé 3 apparaissent à 1,15, 1,95 et 2,00 ppm, sous forme de doublet. Une étude par découplage de spin permet l'attribution certaine des signaux. Les protons fixés sur le carbone 6 et le carbone 8 apparaissent respectivement à 5,70 et 6,70 ppm. Le proton fixé sur le carbone tétragonal résonne sous forme d'un quadruplet à 3,20 ppm. Les protons thiophéniques H2 et H3 sont normalement couplés. La constante de couplage est de 5,6 Herz.

Sur le spectre du complexe correspondant III on note que les protons situés en 4 et 8 du cycle tropilidénique et les protons du groupement méthyle situé en 7 sont peu affectés par la complexation. Par contre le proton situé sur le carbone 6 et les protons du groupement méthyle du carbone tétragonal sont fortement blindés par le coordinaat $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Le méthyle en 5 est légèrement déblindé du fait de la longueur de la liaison $\text{C}-\text{CH}_3$. D'autre part les positions des signaux des protons thiophéniques restent pratiquement inchangés et les valeurs des constantes de couplage restent inaltérées. Dans ce cas, la complexation opère sur le cycle tropilidénique. Par ailleurs, le fait que la valeur du glissement chimique du groupement méthyle passe de 1,15 ppm dans le ligand libre à 0,31 ppm dans le ligand complexé, permet de prévoir une configuration exo (axiale), du méthyle du carbone tétragonal.

Pour la famille des deux triméthyl 5,7,8 6 et 8H cyclohepta [b] thiophène, l'examen du tableau 2 permet d'aboutir aux conclusions suivantes : la complexation opère de même sur le cycle tropilidénique ; le ligand libre qui se rapproche le plus du complexe correspond à la structure 4, le dérivé isolé est de configuration exo.

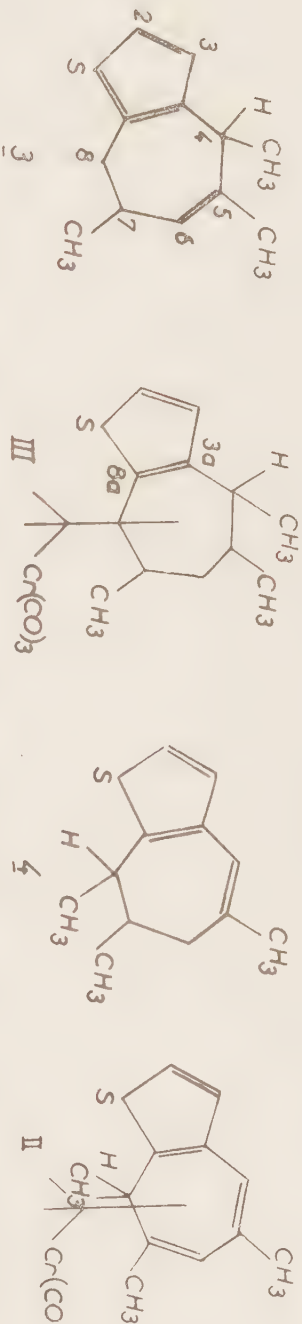
Il faut remarquer que l'attribution des signaux des divers protons des structures étudiées, a pu être menée à bien en utilisant d'une part les résultats obtenus en série thiophénique complexée (GUILARD, TIROUFLET, FOURNARI (1971)) et d'autre part en série tropilidénique complexée (PAUSON 1967).

L'étude R.M.N. paraît donc avoir mis en évidence les faits suivants :

- à une même famille de ligand libre de départ, on isole un seul et même complexe
- elle permet de déterminer le site de complexation
- elle prévoit la configuration endo ou exo des dérivés obtenus.

Elle laisse en suspend la conformation des sites complexés, l'orientation du trépied carbonyle. Il nous a paru intéressant de préciser les résultats obtenus par R.M.N. et d'établir par une étude radiocristallographique la conformation moléculaire des complexes isolés.

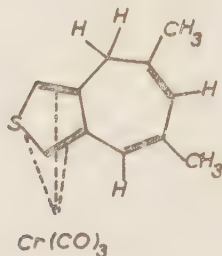
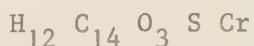
Thiophéno [B] tropilidène



P R O T O N S																		
Dérivés	Thiophénique			Tropilidénique					Exocyclique									
	H2		H3	C4		C6		C8		CH3 (4)		CH3 (5)		CH3 (7)		CH3 (8)		
	d/1	7, 10		d/1	6, 80	q/1	3, 20	q/1	5, 70	q/1	6, 70	d/3	1, 05	d/3	1, 95		d/3	2, 00
3	d/1	7, 10	d/1	6, 80	q/1	3, 20	q/1	5, 70	q/1	6, 70	d/3	1, 05	d/3	1, 95	d/3	2, 00		
III	d/1	7, 42	d/1	6, 62	q/1	3, 55	m/1	4, 72	m/1	6, 62	d/3	0, 31	s/3	2, 17	s/3	2, 67		
4	d/1	6, 90	d/1	6, 80	q/1	6, 53	q/1	5, 60	q/1	3, 26			d/3	1, 95	d/3	1, 90	d/3	1, 15
II	d/1	7, 17	d/1	6, 87	M/1	6, 55	M/1	4, 72	q/1	3, 58			s/3	2, 60	s/3	2, 20	d/3	0, 37

s : singulet d : doublet q : quadruplet M : multiplet

IV.3.- STRUCTURE CRISTALLINE DU (1-3, 3a, 8a-n) (DIMETHYL-5,7 4H - CYCLOHEPTA [c] THIOPHENE) CHROME TRICARBONYLE. (COMPLEXE I)



IV.3.1.- Partie expérimentale - Résolution de la structure

Ce complexe cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique avec les paramètres suivants

$$a = 6,75 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad b = 10,93 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad c = 19,33 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$\beta = 100^\circ 3' \pm 15' \quad \text{volume} = 1403 \text{ \AA}^3 \quad d_{\text{calc}} = 1,47 \quad Z = 4$$

Les conditions de présence des réflexions sont régies par les lois : (h0l) $l = 2n$ et (0k0) $k = 2n$. Le seul groupe d'espace possible est $P2_1/c$ n° 14 des Tables Internationales de Cristallographie.

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur diffractomètre automatique. Sur les 1300 réflexions indépendantes enregistrées, 552 ont été retenues pour la résolution de la structure satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0,15$. Elles ont ensuite été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée par suite de la petite taille du cristal.

L'analyse de la fonction de Patterson a permis de déterminer les coordonnées de l'atome de chrome et celles de l'atome de soufre. Elles conduisent, après affinement par méthode de

Coordonnées atomiques et agitation thermique de la molécule du complexe I

	x	$10^5 \sigma_x$	y	$10^5 \sigma_y$	z	$10^5 \sigma_z$	B(Å ²)	σ_B
Cr	0.35119	34	0.09455	27	0.26824	12	2.839	0.024
S	0.59531	58	-0.00071	46	0.21229	21	3.866	0.043
C1	0.33988	220	-0.03897	156	0.18390	94	3.446	0.192
C3	0.54673	231	0.15416	156	0.19220	103	3.842	0.204
C3a	0.34343	203	0.17057	142	0.15876	84	2.507	0.193
C4	0.25403	222	0.29270	165	0.13281	103	3.596	0.189
C5	0.17749	224	0.28523	170	0.05393	87	3.424	0.179
C6	0.03648	237	0.21152	171	0.02510	80	3.444	0.195
C7	-0.06110	203	0.11436	159	0.06193	79	3.207	0.185
C8	0.01621	198	0.04657	130	0.11928	90	2.399	0.207
C8a	0.23255	197	0.06124	138	0.15263	82	2.816	0.207
C9	0.27039	263	0.38390	214	0.01160	95	6.553	0.177
C10	-0.28249	226	0.08301	197	0.02674	82	4.428	0.172
C11	0.14619	235	0.18741	189	0.28222	90	4.225	0.191
C12	0.51081	230	0.15716	172	0.34381	105	4.389	0.203
C13	0.26152	207	-0.01976	163	0.32449	93	3.548	0.175
O1	0.00558	192	0.25009	145	0.29022	70	6.580	0.128
O2	0.61928	170	0.19441	141	0.39515	81	6.415	0.128
O3	0.20656	159	-0.08866	139	0.36256	72	5.161	0.195

moindres carrés, au facteur résiduel 0,36. Le reste de la structure a été résolu par examen de sections de la densité électronique. L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique isotrope et individuel conduit au facteur résiduel $R = 0,059$. Le tableau 3 donne les valeurs des coordonnées fractionnaires et de l'agitation thermique de chaque atome.

IV.3.2.- Description de la structure

La conformation et la configuration de la molécule sont représentées sur la figure n° 6. Comme l'indiquent les données R.M.N., la complexation a opéré sur le cycle thiophène.

IV.3.2.1.- Conformation du cycle thiophénique.

Le cycle thiophénique libre est plan; il possède une simple liaison de longueur 1,44 Å et deux doubles liaisons de longueur 1,35 Å ; les distances S - C sont de 1,73 Å (SCHOMAKER et PAULING 1939). La présence du coordina^t Cr (CO)₃ sur le cycle thiophénique modifie sensiblement la conformation de celui-ci par mobilisation des six électrons libres. Les carbones C1 - C3 - C3a - C8a ont tendance à perdre leur caractère sp² pour devenir sp³. Ceci se traduit par :

- une diminution du caractère de double liaison entre C3 - C3a et C1 - C8a ; les longueurs des trois liaisons C-C sont du même ordre de grandeur comprises entre 1,39 et 1,42 Å.
- un allongement des liaisons S-C1 et S-C3 (1,77 et 1,79 Å).
- une perte de planéité du cycle, l'atome de soufre s'écartant du plan moyen défini par les quatre carbones de 0,13 Å. Compte tenu de la valeur de l'écart type sur l'atome de soufre (0,004 Å) la distance de l'atome de soufre au plan moyen semble significatif. Ceci se traduit par un angle entre les plans C1, S, C3 et C1, C3a, C3, C8a, de 6°4.

IV.3.2.2.- Conformation du trépied carbonyle.

La conformation du trépied carbonyle concorde parfaitement avec la coordinence octaédrique du chrome. Les angles entre les trois directions carbonyles sont en effet de 91° , 87° et 89° et les liaisons Cr-C-O sont presque alignées (177° , 178° et 177°). Les longueurs de liaisons Cr-C sont sensiblement constantes $1,77 \text{ \AA}$; $1,79 \text{ \AA}$ et $1,82 \text{ \AA}$, celles des liaisons C-O également $1,20 \text{ \AA}$; $1,20 \text{ \AA}$ et $1,16 \text{ \AA}$. Les distances interatomiques Cr-O sont donc de $2,97 \text{ \AA}$, $2,99 \text{ \AA}$ et $2,98 \text{ \AA}$, valeurs identiques à la moyenne trouvée dans les benchrotrènes ($2,98 \text{ \AA}$).

L'orientation de ce trépied est telle que l'un des vecteurs O-C-Cr pointe vers le pôle négatif déterminé par l'atome de soufre ; les deux autres vecteurs pointent vers les deux doubles liaisons C1 - C8a et C3 - C3a du substrat aromatique de départ, c'est-à-dire dans les trois cas vers les régions de densité électronique maximale.

La déformation du cycle thiophénique, plaçant l'atome de soufre et le trépied carbonyle de part et d'autre du plan moyen défini par les quatre carbones de ce cycle, entraîne un écart au parallélisme de 6° entre ce plan moyen thiophénique et le plan défini par les trois oxygènes ou les trois carbones du trépied.

IV.3.2.3.- Conformation du cycle tropilidénique.

La conformation du cycle tropilidénique libre a pendant longtemps été sujette à discussion. Compte tenu de son caractère nettement aromatique, une structure plane lui fut longtemps attribuée, suggérée par des calculs théoriques (W.E. DOERING et L.M. KNOX 1954). Des spectres infra-rouge et Raman furent interprétés dans cette hypothèse. La structure de l'acide thujique (7-7-diméthyl cycloheptatriène -3- acide carbonyle) déterminée par

rayons X (R.E. DAVIS et A. TULINSKY 1966) qui possède un cycle tropilidénique libre et l'étude par diffraction électronique du cycle tropilidénique (TRAETTEBERG 1964) ont clairement montré la conformation type "bateau" de ce cycle.

Dans le composé actuellement étudié, il existe également un cycle tropilidénique libre; seule la liaison C3a - C8a commune au cycle thiophénique et au cycle tropilidénique peut-être considérée comme soumise à l'influence de la complexation, c'est-à-dire que les carbones qui la définissent, perdent en partie leur hybridation de type sp^2 pour devenir sp^3 . Mise à part cette restriction, le cycle tropilidénique de ce complexe adopte également une conformation bateau.

En effet le carbone C4 est de type sp^3 car l'angle C3a - C4 - C5 est de $109^\circ 3$ et les distances C3a - C4 et C4 - C5 sont de longueurs 1,51 Å et 1,52 Å correspondant bien à une coordination tétraédrique du carbone C4. On observe ensuite une alternance de simple ou de double liaisons entre les autres carbones du cycle ; C5 - C6 (1,30 Å) ; C6 - C7 (1,49 Å) ; C7 - C8 (1,36 Å) et C8 - C8a (1,50 Å). Enfin si l'on définit par moindres carrés, les équations des plans suivants à partir des coordonnées rapportées au repère orthonormé :

Plan C3a, C8a, C5, C6

$$- 3.35972x - 0.82061y + 2.69103z = 6.97314$$

$$(C3a \ 0.004 \overset{\circ}{\text{Å}} ; C8a - 0.004 \overset{\circ}{\text{Å}} ; C5 \ 0.005 \overset{\circ}{\text{Å}} ; C6 \ 0.006 \overset{\circ}{\text{Å}})$$

Plan C6, C8a, C7, C8

$$- 0.55848x - 0.35838y + 1.07599z = 4.49906$$

$$(C6 \ 0.005 \overset{\circ}{\text{Å}} ; C8a - 0.004 \overset{\circ}{\text{Å}} ; C7 - 0.011 \overset{\circ}{\text{Å}} ; C8 \ 0.010 \overset{\circ}{\text{Å}})$$

Plan C3a, C4, C5

$$+ 1.31348x + 0.39949y - 1.03100z = -2.37055.$$

Les angles entre ces plans, comme le montre le schéma ci-dessous sont de 48° et de 27° , valeurs identiques aux erreurs près, à celles trouvées dans l'acide thujique.

Le cycle tropilidénique de ce composé présente donc une conformation bateau avec les caractéristiques suivantes :

- un carbone tétraédrique C4
- un système de simple et double liaisons alternées
- deux angles entre plans caractéristiques de 48° et 27° (figure 7)

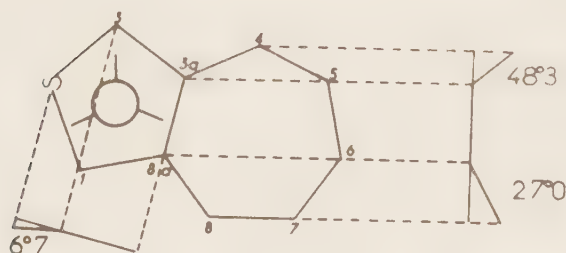


figure 7

Dans le ligand libre, les carbones C3a et C8a sont de type sp^2 . Les carbones C4 et C8 sont donc toujours situés dans le plan thiophénique. Etant donné le type sp^3 du carbone C4, les carbones C5, C6, C7 sont rejetés en dehors du plan moyen thiophénique. On peut alors émettre l'hypothèse d'une résonance entre les deux conformations inverses de type bateau. Les protons géminés du carbone tétraédrique occupent alors statistiquement une position axiale ou équatoriale se traduisant sur le spectre R.M.N. par une seule raie de résonance (déplacement chimique moyen $\tau = 3,14$ ppm).

Dans le ligand complexé, l'examen des distances des atomes au plan moyen défini par les quatre carbones du cycle thiophénique montre que les carbones C4 et C8 s'écartent un peu de ce plan (0,08 Å et 0,02 Å).

Ceci montre que les carbones C3a et C8a comme les carbones C3 et C1 ont perdu une partie de leur caractère sp^2 par suite de la présence du coordinat Cr (CO)₃; Comme dans le ligand libre, les carbones C5, C6 et C7 sont rejetés en dehors du plan moyen thiophénique. Mais la présence du coordinat Cr (CO)₃ détermine un marquage latéral de la molécule. Les deux conformations bateau inverses du cycle tropilidénique ne sont plus énergétiquement équivalentes ; seule la conformation bateau plaçant les atomes C5, C6, C7 et le trépied de part et d'autre du plan moyen thiophénique est possible, l'autre conformation est exclue par empêchement stérique. Les protons méthyléniques ne sont donc plus magnétiquement équivalents.

T A B L E A U 4

Distances int ratomiques dans la molécule du complexe I

		d�	��			d�	��
C1	S	1,765	0,015	Cr	C11	1,774	0,018
S	C3	,755	0,018	Cr	C12	1,792	0,018
C3	C3a	,422	0,020	Cr	C13	1,828	0,018
C3a	C8a	,404	0,020	Cr	O1	2,976	0,015
C1	C8a	,392	0,021	Cr	O3	2,985	0,015
C3a	C4	,514	0,023	Cr	O2	2,988	0,014
C4	C5	,524	0,025	Cr	C1	2,180	0,018
C5	C6	,296	0,023	Cr	S	2,364	0,005
C6	C7	1,494	0,024	Cr	C3	2,237	0,020
C7	C8	1,359	0,022	Cr	C3a	2,265	0,016
C8	C8a	1,498	0,018	Cr	C8a	2,267	0,015
C5	C9	1,551	0,028	C11	C3a	2,934	0,025
C7	C10	1,567	0,020				

T A B L E A U 5

Equations des plans moyens du complexe I

Plan moyen des quatre carbones du plan thiophène

Distances des atomes de la molécule   ce plan

$$- 1.33854x - 0.74302y + 1.09252z = 1.30661$$

C1	0.009 �	C6	-1.419	C12	2.855
C3	-0.009	C7	-0.684	C13	2.835
C3a	0.016	C8	-0.023	O1	3.572
C8a	-0.017	C9	-1.959	O2	3.555
S	-0.136	C10	-0.074	O3	3.531
C4	0.083	C11	2.873	Cr	1.809
C5	-1.142				

Plan moyen des 6 atomes "plan" du cycle C7

$$- 2.52788x - 0.64989y + 2.81534z = 9.50610$$

C3a	0.135 Å	C3	-0.306	O1	3.663
C8a	-0.202	C1	-0.826	O2	2.344
C8	0.097	C4	0.897	O3	1.734
C6	-0.195	C11	2.627	C9	-0.196
C5	0.104	C12	1.851	C10	0.250
C7	0.060	C13	1.450	Cr	1.076
S	-1.193				

T A B L E A U 6

Angles de liaison dans la molécule du complexe I

C1	S	C3	91,5°	0,8	C8	C7	C10	115,8	1,3
S	C3	C3a	110,5	1,2	Cr	C11	O1	178,6	1,6
C3	C3a	C8a	112,9	1,4	Cr	C12	O2	177,4	1,6
C3a	C8a	C1	113,8	1,4	Cr	C13	O3	177,0	1,5
C3	C3a	C4	124,0	1,4	C11	Cr	C12	91,8	0,8
C3a	C4	C5	109,3	1,2	C11	Cr	C13	87,3	0,8
C4	C5	C6	123,9	1,0	C12	Cr	C13	89,5	0,8
C5	C6	C7	126,0	1,4	O1	Cr	O2	92,9	0,4
C6	C7	C8	129,6	1,4	O1	Cr	O3	87,0	0,4
C7	C8	C8a	119,9	1,3	O2	Cr	O3	87,7	0,4
C8	C8a	C1	119,8	1,3	C1	Cr	S	45,5	0,4
C8	C8a	C3a	126,3	1,3	S	Cr	C3	44,7	0,5
C4	C5	C9	113,1	1,0	C3	Cr	C3a	36,8	0,6
C6	C5	C9	122,7	1,1	C3a	Cr	C8a	36,1	0,5
C6	C7	C10	114,5	1,3	C8a	Cr	C1	36,4	0,6

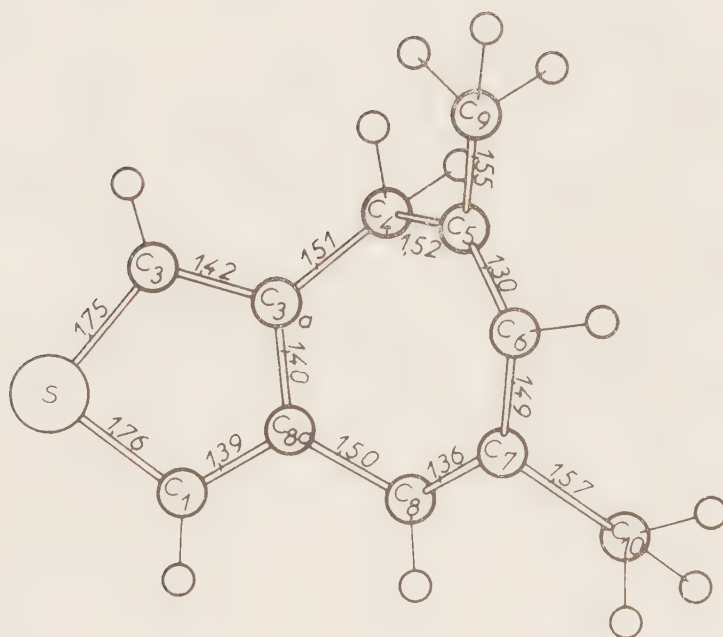
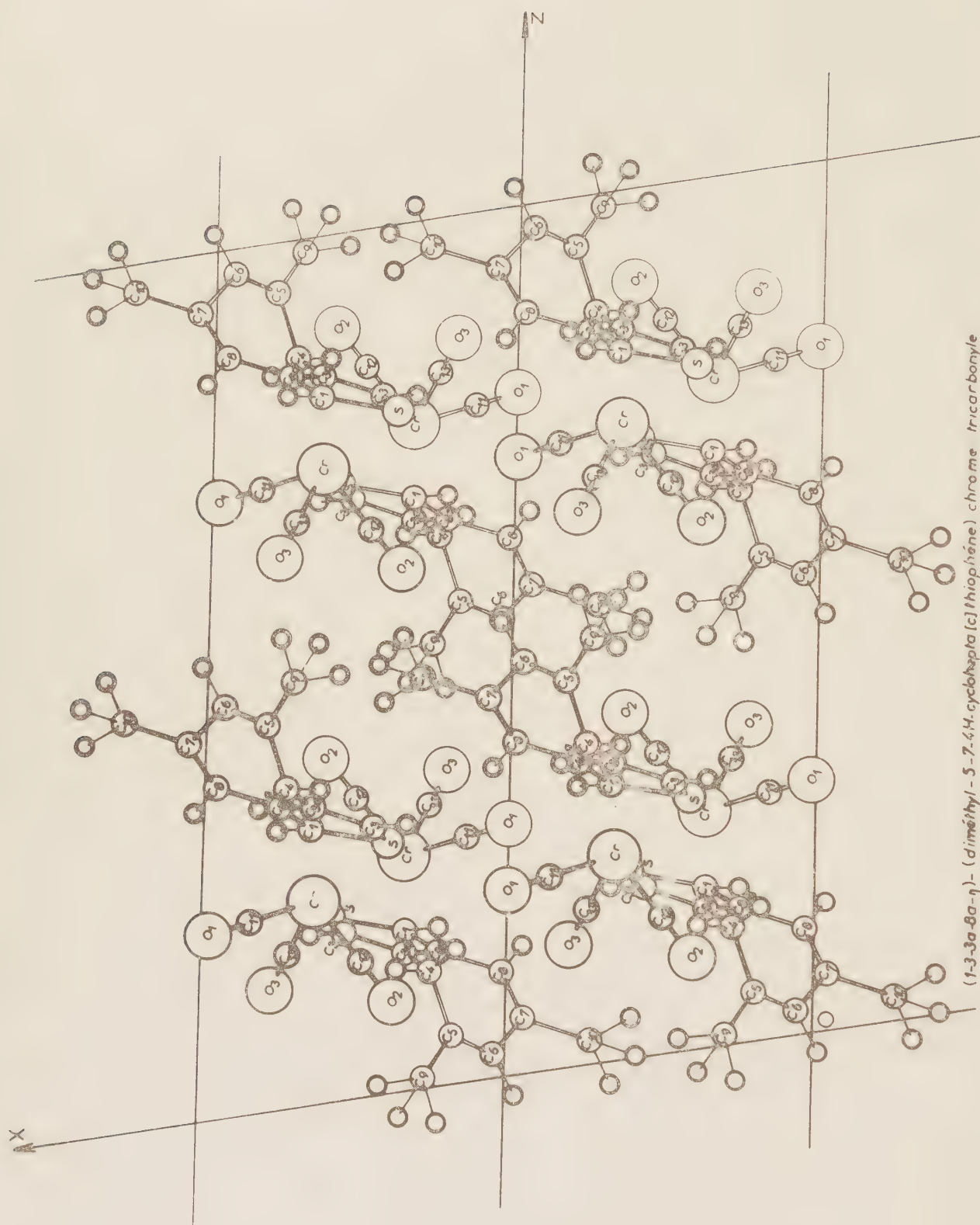


figure 6



(1-3-3a-8a-η)-(diméthyl-5-7-4H-cyclohepta[c]thiophène) chrome tricarbonyl

figure 8

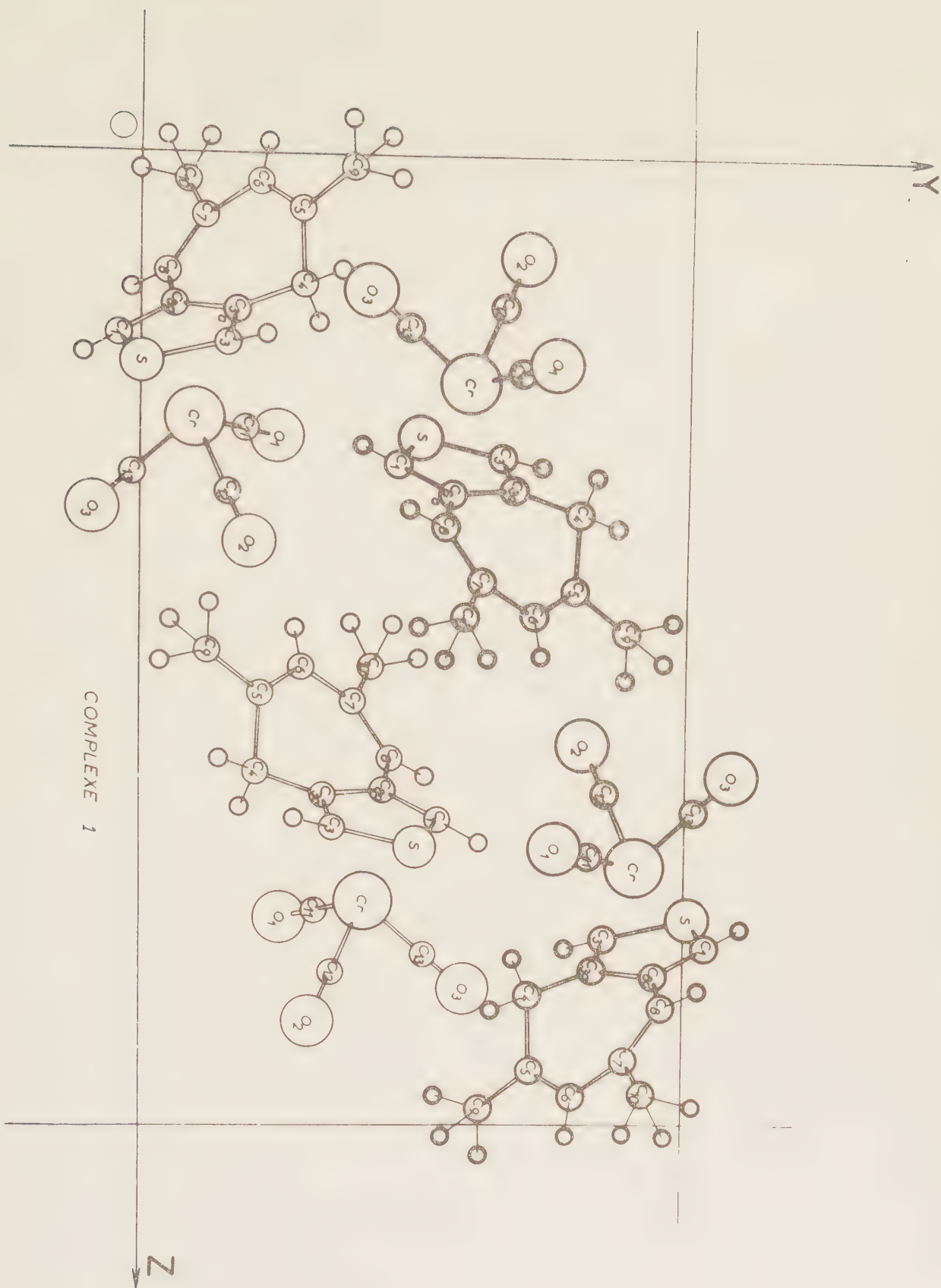
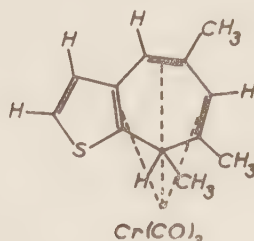
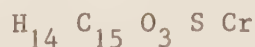


figure 9

IV.4.- STRUCTURE CRISTALLINE DU (3a, 4-8, 8a-η)-(TRIMETHYL-5,7,8 8H-CYCLOHEPTA [b] THIOPHENE) CHROME TRICARBONYLE (COMPLEXE II).



IV.4.1.- Partie expérimentale - Résolution de la structure.

Ce complexe cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique avec les paramètres suivants :

$$a = 8,25 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad b = 12,14 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad c = 16,92 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$\beta = 117^\circ 56' \pm 15' \quad \text{volume} = 1496 \text{ \AA}^3 \quad d_{\text{cal}} = 1,39 \quad Z = 4$$

Les conditions de présence des réflexions sont déterminées par les lois suivantes : sur (h0l) $l = 2n$ et sur (0k0) $k = 2n$ conduisant au seul groupe d'espace $p2_1/c$. L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur diffractomètre automatique en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Sur les 1950 réflexions indépendantes enregistrées, seules 975 ont été retenues pour la résolution de la structure satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0,15$.

Les coordonnées fractionnaires de l'atome de chrome et celles de l'atome de soufre ont été déterminées à partir de sections de la fonction de Patterson. Leur affinement, par méthode de moindres carrés, conduit au facteur résiduel $R = 0,37$. Des sections de la fonction de densité électronique ont permis de localiser les autres atomes de la molécule. L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique

T A B L E A U 7

Coordonnées atomiques et agitation thermique de la molécule du complexe II

	x	10 ⁵ σ_x	y	10 ⁵ σ_y	z	10 ⁵ σ_z	B(Å ²)	σ_B
Cr	0.33273	28	0.21479	17	0.36820	11	3.015	0.014
S	0.69044	48	0.44192	31	0.43879	23	3.333	0.024
C2	0.50204	218	0.53101	161	0.40078	107	3.972	0.111
C3	0.35040	230	0.48335	152	0.33247	98	3.664	0.107
C3a	0.38396	166	0.37409	113	0.30790	88	2.861	0.113
C4	0.23338	207	0.30923	119	0.24065	102	3.222	0.106
C5	0.23672	204	0.19688	119	0.22148	101	3.151	0.107
C6	0.38332	188	0.11863	114	0.27007	95	3.224	0.108
C7	0.56340	193	0.14094	122	0.33941	94	3.304	0.106
C8	0.66939	213	0.24640	87	0.34809	93	3.092	0.110
C8a	0.56633	184	0.33889	117	0.36290	78	2.852	0.104
C9	0.06261	238	0.14866	166	0.14784	114	5.080	0.105
C10	0.68538	248	0.04078	185	0.38937	94	4.576	0.107
C11	0.69960	242	0.26714	130	0.26433	132	4.200	0.102
C12	0.50034	191	0.18664	122	0.48394	115	4.020	0.109
C13	0.18883	217	0.10150	146	0.36684	90	3.802	0.106
C14	0.19627	209	0.29481	130	0.40759	89	3.719	0.099
O1	0.61456	173	0.17237	101	0.55729	90	5.664	0.076
O2	0.08929	187	0.02832	137	0.36552	77	6.074	0.075
O3	0.11001	166	0.34377	102	0.43461	84	5.379	0.072

isotrope et individuel conduit au facteur résiduel $R = 0,067$.

IV.4.2.- Conformation moléculaire.

La conformation moléculaire est représentée sur la figure n° 12 qui représente une projection de la molécule sur le plan moyen du cycle tropilidénique et sur la figure n° 10 qui présente une projection de la structure sur le plan xz.

On y remarque que la complexation a opéré sur le cycle à sept chaîons.

IV.4.2.1.- Le cycle thiophénique.

Il a gardé en grande partie les caractéristiques du ligand libre : il est plan ; aucun des atomes qui le définit, ne s'écarte plus de 0,015 Å du plan moyen. Les longueurs de liaison S-C de 1,75 Å et 1,74 Å sont celles du cycle thiophénique libre. La liaison C2-C3 garde nettement son caractère de double liaison avec 1,36 Å ; la simple liaison C3-C3a a pour longueur 1,45 Å ; seule la liaison C3a - C8a qui appartient au cycle thiophénique mais également au cycle tropilidénique s'est allongée (1,41 Å), la complexation ayant atténué son caractère de double liaison par mobilisation des électrons π .

IV.4.2.2.- Le cycle tropilidénique.

La présence du coordinaat Cr (CO)₃ a profondément modifié la conformation du cycle tropilidénique. Celui-ci a en effet perdu en grande partie sa structure bateau. Les carbones qui le constituent, mis à part le carbone tétraédrique, définissent, en première approximation, un plan moyen où l'écart maximum est de 6/100 Å, le carbone C8 en est distant de 0,7 Å. L'angle C7-C8-C8a de 107° et les longueurs de liaison C7-C8 et C8-C8a de 1,52 et 1,49 Å montrent que C8 est resté de type nettement sp³. La complexation a

très atténué l'alternance simple liaison-double liaison entre les autres atomes du cycle tropilidénique puisque les distances C-C sont comprises entre 1,41 et 1,46 Å. Enfin les équations des plans caractérisant la conformation qui serait bateau dans le ligand libre sont les suivantes :

Plan C3a, C6, C7, C8a

$$- 2.97108x - 0.77161y + 3.12178z = 8.62406$$

$$(C3a \ 0.02 \text{ Å} ; C6 \ -0.03 \text{ Å} ; C7 \ 0.03 \text{ Å} ; C8a \ -0.03 \text{ Å})$$

Plan C3a, C4, C5, C6

$$- 1.21246x - 0.31773y + 1.05043z = 2.52300$$

$$(C3a \ -0.01 \text{ Å} ; C4 \ 0.02 \text{ Å} ; C5 \ -0.03 \text{ Å} ; C6 \ 0.01 \text{ Å})$$

Plan C8a, C8, C7

$$- 0.13772x + 0.30395y - 2.14318z = - 10.62532$$

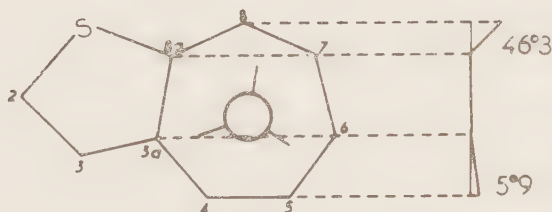


figure 11

Le schéma montre que l'angle entre plans correspondant au carbone tétraédrique est de 46°3, il n'est donc pas modifié par rapport à celui trouvé dans le ligand libre (47°). Par contre le deuxième angle n'est que de 5°9. Il est nettement plus petit que dans le cycle tropilidénique non complexé où sa valeur est de 27°. Cet aplatissement du cycle traduit une mobilisation des électrons π des doubles liaisons. La conformation du cycle tropilidénique complexé est donc de type "demi bateau" (figure 11) se caractérisant par :

- un carbone tétraédrique franchement sp^3
- une atténuation très nette de l'alternance simple liaison-double liaison entre les six autres carbones
- un aplatissement du cycle, mis à part le carbone sp^3 .

Il faut enfin remarquer que les carbones C4 et C8 s'écartent nettement du plan moyen défini par le cycle thiophénique (0,08 Å et 0,31 Å). Ceci montre que les carbones C3a et C8a ont tendance dans le complexe à prendre le caractère sp^3 , au cours de la complexation. Si on définit un plan moyen du cycle tropilidénique par les six atomes de carbone, ne comprenant pas le carbone tétraédrique, on observe alors entre ce plan et le plan du cycle thiophénique un angle de 12° .

IV.4.2.3.- Configuration de la molécule.

Comme dans la structure précédente, les deux conformations inverses du cycle tropilidénique ne sont plus équivalentes du fait de la présence de $Cr(CO)_3$. Celle plaçant le carbone tétraédrique C8 et le trépied carbonyle du même côté du "plan moyen" tropilidénique est impossible pour des raisons d'empêchement stérique. Le carbone C8 et $Cr(CO)_3$ sont donc situés de part et d'autre de ce plan. Par ailleurs, le méthyle associé à ce carbone est en position axiale ; la configuration de ce composé est donc bien exo, comme le laissait prévoir les données R.M.N. On observe en effet dans le spectre du complexe un blindage important des protons du méthyle par rapport au ligand libre. Cette modification du déplacement chimique ne peut s'interpréter qu'en plaçant le groupement CH_3 dans la zone d'anisotropie diamagnétique du trépied $Cr(CO)_3$, c'est-à-dire en position axiale.

IV.4.2.4.- Le trépied carbonyle.

L'orientation du trépied carbonyle par rapport au cycle à sept chaînons est telle que les vecteurs O-C-Cr pointent sensiblement vers le centre des liaisons qui apparaîtraient doubles dans le ligand libre. L'un des groupes carbonyles est en position parfaitement éclipsée par rapport au carbone tétraédrique C8. Ce dernier point permet d'expliquer :

- d'une part l'écart au parallélisme entre le "plan moyen" tropilidénique et le plan défini par les trois carbones ou les trois oxygènes et qui est de 9° .
- d'autre part une légère déformation du trépied observée à l'aide des valeurs des angles entre les trois vecteurs Cr-C-O qui sont de 99° , 90° et 83° , les distances étant par contre constantes et égales à 1,82 Å pour Cr-C et 1,17 Å pour C-O.

Un autre point important est la distance de l'atome de chrome aux différents carbones du cycle. Le métal se rapproche sensiblement des trois carbones C4, C5, C6 (respectivement 2,23 Å - 2,23 Å et 2,22 Å) et s'éloigne de C3a et C8a (2,31 et 2,48 Å). Si l'on admet que le chrome est lié au cycle par trois liaisons, dirigées vers les doubles liaisons, l'une d'entre elles (avec C3a - C8a) est donc beaucoup plus longue et doit jouer un rôle particulier dans la réaction de complexation. Ce dernier point sera développé dans le paragraphe 6 de ce chapitre.

T A B L E A U 8

Distances int ratomiques dans la molécule du complexe II

		d�	��			d�	��
S	C2	1,750	0,018	Cr	C14	1,832	0,019
C2	C3	1,372	0,020	Cr	O1	2,990	0,012
C3	C3a	1,455	0,024	Cr	O2	3,012	0,017
C3a	C8a	1,415	0,017	Cr	O3	3,004	0,016
C8a	S	1,741	0,013	Cr	C3a	2,316	0,015
C3a	C4	1,461	0,017	Cr	C4	2,233	0,016
C4	C5	1,405	0,021	Cr	C5	2,235	0,017
C5	C6	1,453	0,019	Cr	C6	2,223	0,017
C6	C7	1,423	0,017	Cr	C7	2,352	0,018
C7	C8	1,518	0,020	Cr	C8	2,977	0,020
C8	C8a	1,499	0,022	Cr	C8a	2,481	0,016
C9	C5	1,511	0,020	Cr	C9	3,425	0,016
C10	C7	1,552	0,024	Cr	C10	3,476	0,022
C11	C8	1,570	0,031	Cr	C11	4,200	0,025
Cr	C12	1,824	0,015	Cr	S	3,800	0,004
Cr	C13	1,810	0,018				

TABLEAU 9

Angles de liaison dans la molécule du complexe II

S	C2	C3	110,6	1,4	Cr	C8	C8a	111,9	1,3
C2	C3	C3a	113,9	1,6	Cr	C12	O1	176,1	1,5
C3	C3a	C8a	111,9	1,3	Cr	C13	O2	178,1	1,5
C3a	C8a	S	110,2	1,0	Cr	C14	O3	178,1	1,4
C8a	S	C2	93,3	0,8	C12	Cr	C13	92,0	0,8
C3	C3a	C4	120,5	1,4	C12	Cr	C14	89,7	0,7
C3a	C4	C5	127,0	1,4	C13	Cr	C14	84,0	0,7
C4	C5	C6	127,2	1,5	O1	Cr	O2	93,8	0,4
C5	C6	C7	127,8	1,4	O1	Cr	O3	89,7	0,4
C6	C7	C8	124,9	1,3	O2	Cr	O3	82,9	0,4
C7	C8	C8a	107,5	1,2	C3a	Cr	C4	37,4	0,5
C8	C8a	C3a	128,9	1,3	C4	Cr	C5	36,6	0,6
C8a	C3a	C4	127,2	1,3	C5	Cr	C6	38,0	0,6
C4	C5	C9	116,9	1,5	C6	Cr	C7	36,1	0,5
C9	C5	C6	115,6	1,4	C7	Cr	C8	30,3	0,5
C6	C7	C10	117,4	1,4	C8	Cr	C8a	30,2	0,4
C10	C7	C8	114,2	1,3	C8a	Cr	C3a	34,0	0,5
C7	C8	C11	112,1	1,3	C9	Cr	C10	93,2	0,5

T A B L E A U 1 0

Equation du plan moyen des six atomes du cycle bateau C7

$$- 1.15427x - 0.29387y + 1.12347z = 2.89688$$

Distances des atomes au plan moyen

C3a	0,060 Å	C9	-0,115	C13	2,723
C8a	-0,052	C10	0,324	C14	2,904
C4	0,012	C11	-2,232	O1	3,109
C5	0,066	S	0,203	O2	3,440
C6	0,021	C2	0,503	O3	3,727
C7	0,024	C3	0,407	Cr	1,661
C8	-0,685	C12	2,904		

Angle entre les normales des plans moyens thiophène et heptadiène : 12°89

Equation du plan thiophène

$$- 1.44012x - 0.88334y + 1.48173z = 1.79298$$

Distances des atomes au plan moyen

S	-0,004 Å	C6	0,644	C13	3,200
C2	-0,001	C7	0,620	C14	2,846
C3	0,008	C8	-0,314	O1	3,453
C3a	-0,014	C9	0,370	O2	4,055
C8a	0,011	C10	1,199	O3	3,472
C4	0,087	C11	-1,823	Cr	1,917
C5	0,320	C12	2,894		



figure 12

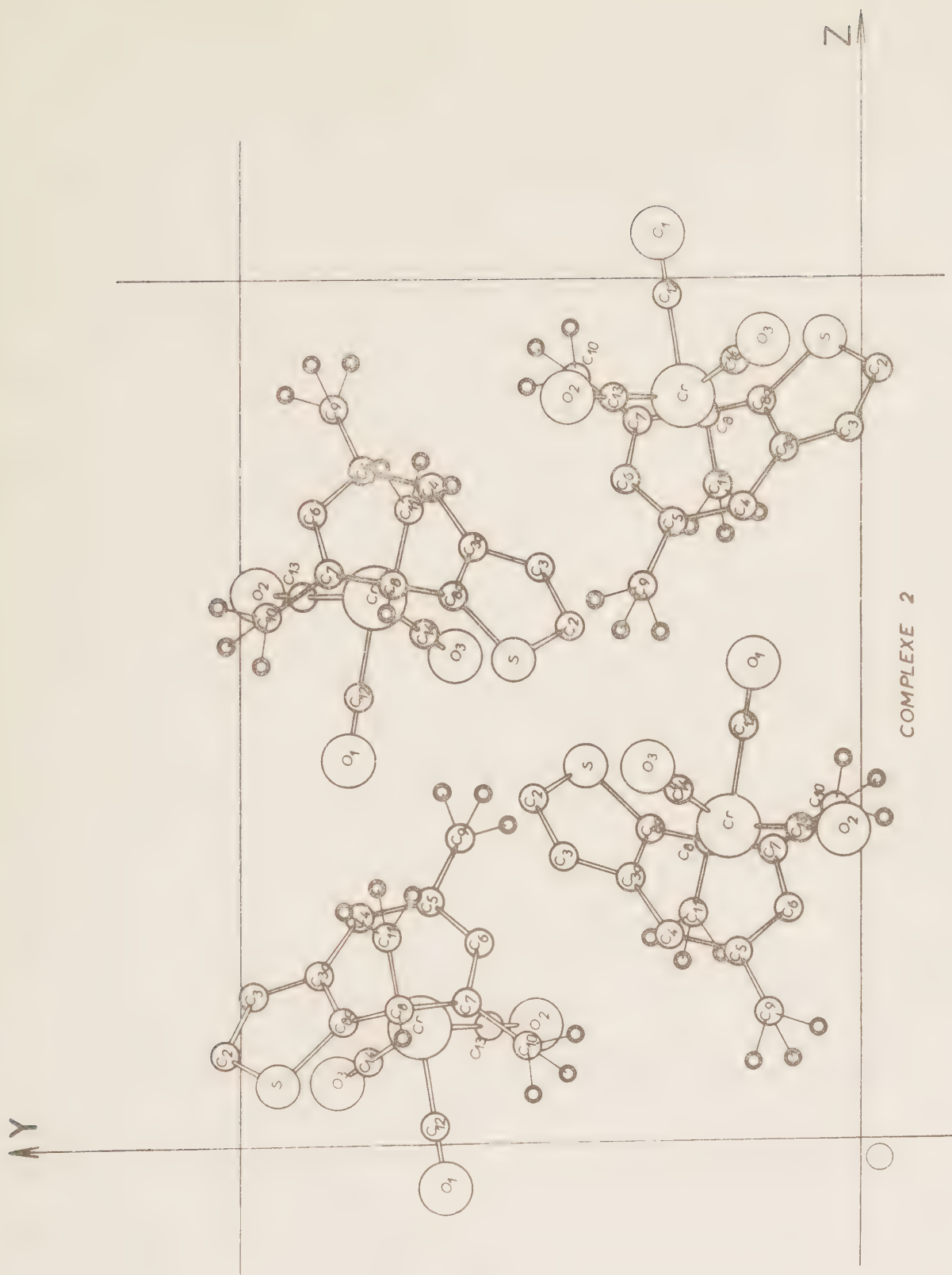
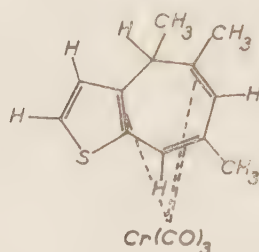


figure 13

IV.5.- STRUCTURE CRISTALLINE DU (3a, 4-8, 8a-η)-(TRIMETHYL-4,5,7 4H - CYCLOHEPTA [b] THIOPHENE) CHROME TRICARBONYLE. (COMPLEXE III).



IV.5.1.- Partie expérimentale - Résolution de la structure.

Ce complexe cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique avec les paramètres suivants :

$$a = 10,54 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad b = 22,85 \pm 0,04 \text{ \AA} \quad c = 12,79 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$\beta = 104^\circ 35' \pm 15' \quad v = 3029 \text{ \AA}^3 \quad d_{\text{cal}} = 1,38 \quad Z = 8$$

La densité théorique conduit à mettre 8 molécules par maille soit deux molécules indépendantes par unité asymétrique. Les conditions de présence des réflexions sont régies par les lois suivantes : sur (h0l) $l = 2n$ et sur (0k0) $k = 2n$. Le seul groupe d'espace compatible avec ces lois est $p2_1/c$. L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur diffractomètre automatique en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. 836 réflexions indépendantes ont été retenues pour la résolution de la structure, elles ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation mais l'absorption a été négligée par suite de la petite taille du cristal.

L'interprétation des pics de la fonction de Patterson est délicate par suite de la présence de deux atomes de chrome et deux atomes de soufre par unité asymétrique. Elle permet toutefois de déterminer les coordonnées approchées de ces atomes. Celles-ci

affinées par méthode de moindres carrés conduisent au facteur résiduel $R = 0,48$. Le reste de la structure a été résolu par examen de sections de la densité électronique. L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique isotrope et individuel conduit au facteur résiduel $R = 0,059$. La différence observée sur certaines longueurs de liaison correspondant à des distances entre atomes analogues dans les deux molécules de l'unité asymétrique nous a conduit à faire un affinement avec facteur d'agitation thermique anisotrope. Le facteur résiduel s'est abaissé à $0,056$. Les différences observées se sont réduites mais subsistent. Elles peuvent être attribuées au fait que les molécules n'occupent pas des sites cristallographiques équivalents et possèdent donc une agitation thermique différente. Les deux molécules présentent toutefois les mêmes caractéristiques conformationnelles.

Les tableaux 11 et 12 donnent les valeurs des coordonnées fractionnaires et les composantes du tenseur d'agitation thermique atomique.

IV.5.2.- Conformation des deux molécules de l'unité asymétrique.

Les deux molécules de l'unité asymétrique, placées en position générale dans la maille présentent la même conformation moléculaire. Les différences observées au niveau des distances et des angles résultent du fait qu'elles n'occupent pas des sites cristallographiquement équivalents.

La conformation est représentée sur la figure n° 14. On remarque que la complexation a opéré sur le cycle tropilidénique comme dans le dérivé précédent. L'analogie avec la structure que nous venons de décrire est grande ; la seule différence essentielle est la place occupée par le carbone asymétrique dans le cycle tropilidénique. Il est en position 4 dans le complexe III, en position 8 dans le complexe II. Ce résultat n'était pas, à priori, évident

TABLEAU 11

Coordonnées fractionnaires et écarts - type du complexe III

	x		y		z
Cr1	0.09851 (34)		0.14797 (12)		0.26859 (25)
S1	-0.07175 (59)		0.02958 (24)		0.35789 (54)
CP1	0.20344 (196)		0.09391 (74)		0.35144 (148)
G1	0.27068 (144)		0.05791 (58)		0.40530 (119)
CP2	0.12801 (192)		0.20399 (98)		0.37344 (143)
O2	0.14575 (132)		0.23946 (64)		0.44155 (105)
CP3	0.24389 (195)		0.16934 (83)		0.22466 (169)
O3	0.34482 (146)		0.18205 (63)		0.20711 (133)
CC2	0.87669 (241)		0.07309 (84)		0.45340 (181)
CC3	0.85529 (206)		0.12851 (78)		0.41494 (158)
C3a	0.87560 (233)		0.13797 (84)		0.30952 (175)
C4	0.82694 (188)		0.19647 (76)		0.24246 (153)
C5	0.93285 (176)		0.21364 (101)		0.18276 (160)
C6	0.98068 (175)		0.18347 (72)		0.10775 (152)
C7	0.99681 (230)		0.11977 (79)		0.09652 (183)
C8	0.97564 (206)		0.07709 (91)		0.17160 (142)
CC8a	0.91925 (184)		0.08834 (69)		0.26435 (137)
C9	0.69796 (226)		0.18138 (86)		0.15928 (203)
C10	0.93944 (188)		0.28157 (104)		0.18166 (184)
C11	1.05641 (265)		0.09840 (89)		0.00829 (186)
Cr2	0.60377 (33)		0.40983 (11)		0.29734 (22)
S2	0.57538 (59)		0.39787 (19)		0.01539 (45)
CCP1	0.76173 (196)		0.42030 (74)		0.25837 (146)
OO1	0.85881 (136)		0.42919 (62)		0.23866 (127)
CCP2	0.66305 (196)		0.33776 (76)		0.35562 (148)
OO2	0.67956 (138)		0.28962 (65)		0.38382 (127)
CCP3	0.68257 (188)		0.44541 (93)		0.41946 (162)
OO3	0.73365 (127)		0.47124 (66)		0.49937 (102)
CC2	0.53629 (201)		0.32661 (75)		0.00168 (153)
CC3	0.46898 (174)		0.30648 (76)		0.07635 (147)
CC3a	0.44277 (173)		0.35618 (85)		0.14072 (140)
CC4	0.33878 (198)		0.35076 (76)		0.20898 (137)
CC5	0.39016 (224)		0.38106 (70)		0.31733 (170)
CC6	0.41678 (209)		0.44108 (78)		0.32992 (204)
CC7	0.45693 (171)		0.48202 (90)		0.25324 (148)
CC8	0.49984 (168)		0.46891 (86)		0.16028 (117)
CC8a	0.49731 (169)		0.41087 (65)		0.11510 (147)
CC9	0.20666 (230)		0.37870 (86)		0.14621 (218)
CC10	0.37908 (262)		0.34762 (98)		0.41862 (185)
CC11	0.46957 (193)		0.54676 (75)		0.29126 (165)

TABLEAU 12

Paramètres d'agitation thermique (10^{-6})

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cr1	8848	1671	5966	2	3548	111
S1	10550	2551	10826	-1151	2407	1351
CP1	3596	73	4922	11139	1323	619
O1	13805	3019	8733	2696	3017	2184
CP2	14637	2599	6671	-1859	16745	-4914
O2	16933	3562	9505	3628	1146	2546
CP3	9924	3143	9296	-1819	8557	657
O3	14145	3447	16565	10	11117	589
C2	16925	2200	9305	-810	6182	-1136
C3	2200	2124	3353	7394	-1065	2499
C3a	16630	2886	8425	-4950	9452	-3221
C4	4043	1249	6303	5277	2641	-1128
C5	12046	2758	8410	2619	4716	-13
C6	5979	920	5391	5137	7326	-4635
C7	8136	1249	7198	6444	3496	-3175
C8	1061	1788	3594	10024	-7694	1875
C8a	4480	1383	6456	1383	6714	-412
C9	9432	2538	10555	1400	-3974	1587
C10	11694	1410	13587	3050	3485	903
C11	19023	4782	6064	-4806	8414	-645
Cr2	8377	1353	5038	616	3556	-280
S2	9091	1804	4908	817	3399	-40
CCP1	8037	1605	4163	3277	5963	-2964
OO1	13921	3819	12592	-4859	6379	-1122
CCP2	21349	2635	7238	-6202	6680	1101
OO2	20217	2113	12409	-256	9606	-608
CCP3	13885	2180	7149	-343	6470	2468
OO3	20252	4014	8411	8189	4232	2342
CC2	8324	1938	5760	1451	2790	14
CC3	10818	2375	4572	-2046	3996	211
CC3a	8056	1642	3086	3216	1496	2623
CC4	10520	1147	5121	3096	3225	1396
CC5	11186	2299	6131	-3896	2275	-378
CC6	8203	3281	10431	-6138	-5910	2101
CC7	4128	1756	8364	2210	-2352	2496
CC8	9668	2816	877	2655	-1304	275
CC8a	0	814	4149	4916	-4	-256
CC9	2172	1512	11522	9225	2695	1572
CC10	19114	2988	9591	701	17361	-1423
CC11	3586	257	7587	6163	-1995	2459

car quel que soit l'isomère de départ, dans la réaction de complexation (carbone tétraédrique en 4, 6 ou 8) on obtient toujours un seul et même complexe de type III.

Les caractéristiques conformationnelles sont les suivantes :

a) Le cycle thiophénique est plan. L'écart maximum au plan moyen dans les deux molécules est au plus 1/100 Å. La liaison C3a - C8a commune aux deux cycles a perdu en partie son caractère de double liaison.

b) Le cycle tropilidénique complexé, comparé à celui du ligand libre est modifié de la manière suivante :

- le carbone C4 reste nettement sp^3 (angles de liaison égaux à 109° et distances C-C de l'ordre de 1,55 Å)
- les six autres carbones sont presque coplanaires avec un écart maximum au plan moyen de 8/100 Å.
- l'angle entre ce plan et celui défini par le cycle thiophénique est de 12° ; les carbones C3a et C8a ont perdu leur caractère sp^2 (tableau 13) (figure 15).
- l'alternance simple liaison-double liaison entre les carbones est atténuée mais demeure observable (tableau n° 16)

	1° molécule	2° molécule
C4 - C5	1,55	1,53
C5 - C6	1,37	1,40
C6 - C7	1,48	1,49
C7 - C8	1,42	1,40
C8 - C8a	1,48	1,45

- si l'on définit par moindres carrés les équations des plans suivants dans un système orthonormé

Plan C3a, C5, C6, C8a

$$- 2.82257x + 0.35588y + 2.10724z = 32.57620.$$

$$(C3a - 0.03 \text{ \AA} ; C5 0.03 \text{ \AA} ; C6 0.02 \text{ \AA} ; C8a 0.02 \text{ \AA})$$

Plan C8a, C8, C7, C6

$$1.32393x + 0.16476y + 0.92171z = 15.11880$$

$$(C6 0.01 \text{ \AA} ; C7 - 0.03 \text{ \AA} ; C8 0.02 \text{ \AA} ; C8a - 0.01 \text{ \AA})$$

Plan C3a C4 C5

$$- 0.66258x - 1.30167y - 1.85817z = - 16.71140$$

L'angle entre les plans C3a, C4, C5 et C3a, C5, C6, C8a est de 45° , celui entre les plans C3a, C5, C6, C8a et C3a, C5, C6, C8a est de $7^\circ 6$.

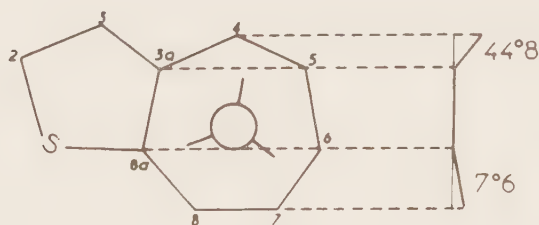


figure 15

c) La configuration de la molécule est exo, le méthyle fixé sur le carbone asymétrique étant nettement en position axiale.

d) La conformation du trépied est telle que les trois vecteurs O-C-Cr pointent vers les liaisons qui apparaîtraient doubles dans le ligand libre.

e) Le chrome est excentré par rapport au cycle à sept chaînons. Il se rapproche des atomes C6, C7, C8 (2,29 Å) et s'écarte sensiblement du carbone C3a voisin du carbone asymétrique (2,61 Å). Dans ce composé, comme dans le précédent, les trois liaisons entre le métal et le cycle ne sont donc pas équivalentes.

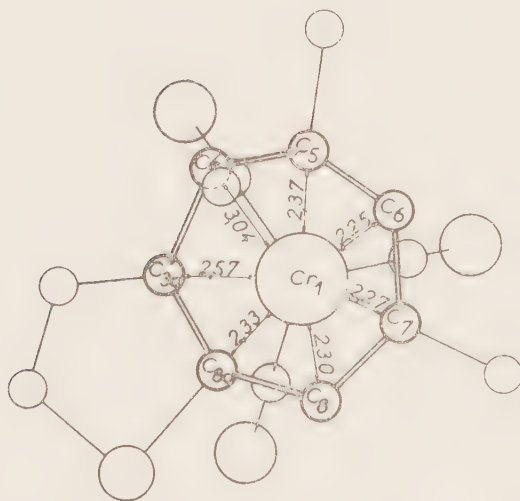
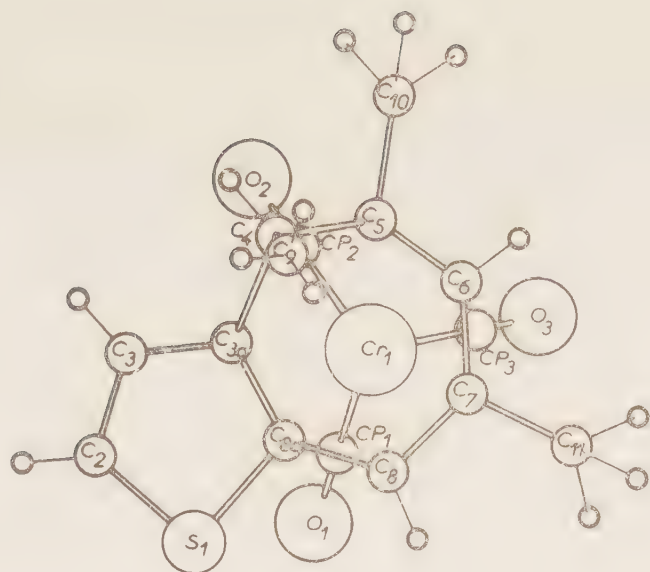


figure 14

T A B L E A U 1 3

Distances int  ratomiques de la première molécule du complexe III

		d��	σ ��			d��	σ ��
S1	C2	1,762	0,025	Cr1	CP1	1,817	0,017
C2	C3	1,359	0,026	Cr1	CP2	1,826	0,020
C3	C3a	1,433	0,032	Cr1	CP3	1,824	0,023
C3a	C8a	1,403	0,028	CP1	O1	1,189	0,021
C8a	S1	1,787	0,017	CP2	O2	1,172	0,024
C3a	C4	1,604	0,026	CP3	O3	1,176	0,027
C4	C5	1,550	0,031	Cr1	C3a	2,541	0,026
C5	C6	1,374	0,029	Cr1	C4	3,011	0,019
C6	C7	1,479	0,025	Cr1	C5	2,360	0,019
C7	C8	1,425	0,030	Cr1	C6	2,275	0,017
C8	C8a	1,474	0,029	Cr1	C7	2,290	0,021
C4	C9	1,545	0,027	Cr1	C8	2,249	0,019
C5	C10	1,557	0,033	Cr1	C8a	2,321	0,018
C7	C11	1,503	0,037				

Distances int  ratomiques de la deuxième molécule du complexe III

		d��	σ ��			d��	σ ��
S2	CC2	1,681	0,018	Cr2	CCP1	1,867	0,022
CC2	CC3	1,400	0,030	Cr2	CCP2	1,855	0,017
CC3	CC3a	1,470	0,027	Cr2	CCP2	1,776	0,019
CC3a	CC8a	1,448	0,025	CCP1	OO1	1,131	0,027
CC8a	S2	1,705	0,021	CCP2	OO2	1,159	0,023
CC3a	CC4	1,566	0,029	CCP3	OO3	1,188	0,023
CC4	CC5	1,525	0,025	Cr2	CC3a	2,594	0,017

CC5	CC6	1,404	0,024	Cr2	CC4	3,058	0,019
CC6	CC7	1,491	0,031	Cr2	CC5	2,419	0,024
CC7	CC8	1,404	0,026	Cr2	CC6	2,231	0,024
CC8	CC8a	1,446	0,024	Cr2	CC7	2,239	0,019
CC4	CC9	1,563	0,028	Cr2	CC8	2,270	0,016
CC5	CC10	1,534	0,032	Cr2	CC8a	2,324	0,017
CC7	CC11	1,556	0,027				

T A B L E A U 1 4

Angles de liaison de la première molécule du complexe III

S1	C2	C3	109,2	1,6	C8	C7	C11	116,5	1,9
C2	C3	C3a	115,6	1,9	Cr1	CP1	O1	179,0	1,6
C3	C3a	C8a	113,9	1,8	Cr1	CP2	O2	178,9	1,7
C3a	C8a	S1	107,6	1,4	Cr1	CP3	O3	173,0	1,8
C8a	S1	C2	93,6	0,9	CP1	Cr1	CP2	94,6	0,8
C3	C3a	C4	121,8	1,8	CP1	Cr1	CP3	85,7	0,8
C3a	C4	C5	107,5	1,5	CP2	Cr1	CP3	91,9	0,9
C4	C5	C6	130,4	1,8	O1	Cr1	O3	83,8	0,4
C5	C6	C7	129,3	1,8	O1	Cr1	O1	94,8	0,4
C6	C7	C8	124,7	1,9	O2	Cr1	O3	90,8	0,4
C7	C8	C8a	125,6	1,8	C3a	Cr1	C4	32,2	0,6
C9	C8a	C3a	135,3	1,7	C4	Cr1	C5	30,6	0,6
C8	C8a	S1	116,2	1,3	C5	Cr1	C6	34,4	0,7

C3a	C4	C9	107,0	1,6	C6	Cr1	C7	37,8	0,7
C5	C4	C9	109,6	1,6	C7	Cr1	C8	36,6	0,7
C4	C5	C10	107,3	1,6	C8	Cr1	C8a	37,6	0,7
C6	C5	C10	118,1	1,7	C8a	Cr1	C3a	33,1	0,6
C6	C7	C11	118,2	1,8					

Angles de liaison de la deuxième molécule du complexe III

S2	CC2	CC3	113,6	1,4	CC8	CC7	CC11	116,6	1,6
CC2	CC3	CC3a	108,9	1,5	Cr2	CCP1	001	176,1	1,7
CC3	CC3a	CC8a	113,7	1,6	Cr2	CCP2	002	168,7	1,7
CC3a	CC8a	S2	108,0	1,3	Cr2	CCP3	003	177,5	1,8
CC8a	S2	CC2	95,5	0,9	CCP1	Cr2	CCP2	89,2	0,8
CC3	CC3a	CC4	120,3	1,5	CCP1	Cr2	CCP3	85,5	0,9
CC3a	CC4	CC5	109,2	1,5	CCP2	Cr2	CCP3	90,9	0,9
CC4	CC5	CC6	124,4	1,8	001	Cr2	003	84,1	0,4
CC5	CC6	CC7	128,4	1,9	001	Cr2	001	93,1	0,4
CC6	CC7	CC8	128,7	1,7	002	Cr2	003	95,1	0,4
CC7	CC8	CC8a	123,8	1,6	CC3a	Cr2	CC4	30,8	0,5
CC8	CC8a	CC3a	132,3	1,6	CC4	Cr2	CC5	29,5	0,6
CC8	CC8a	S2	119,6	1,3	CC5	Cr2	CC6	34,8	0,7
CC3a	CC4	CC9	109,8	1,5	CC6	Cr2	CC7	38,9	0,7
CC5	CC4	CC9	110,6	1,6	CC7	Cr2	CC8	36,3	0,6
CC4	CC5	CC10	117,1	1,7	CC8	Cr2	CC8a	36,7	0,6
CC6	CC5	CC10	116,5	1,8	CC8a	Cr2	CC3a	33,7	0,6
CC6	CC7	CC11	114,6	1,6					

T A B L E A U 1 5

Equation du plan moyen du cycle thiophène 1° molécule

$$1.97394x + 0.54960y + 0.96830z = 21.77257$$

S1	-0,002	C2	-0,003	C3	0,009
C3a	-0,010	C8a	0,007		

Equation du plan moyen du cycle thiophène 2° molécule

$$1.53980x - 0.43271y - 1.47261z = 5.56477$$

S2	0,021	CC2	-0,028	CC3	0,021
CC3a	-0,006	CC8a	-0,008		

Equation du plan moyen des six atomes plan du tropilidène 1° molécule

$$2.84623x + 0.33841y + 2.06654z = 32.61256$$

C3a	-0,033	C5	0,022	C6	0,008
C7	-0,046	C8	0,033	C8a	0,015

Equation du plan moyen des six atomes plan du tropilidène 2° molécule

$$2.97566x - 0.64560y + 1.83270z = 10.80637$$

CC3a	-0,085	CC5	0,009	CC6	0,042
CC7	-0,061	CC8	0,022	CC8a	0,072

Angle entre les plans moyens thiophène - tropilidène

1° molécule 13°,1

2° molécule 11°,9

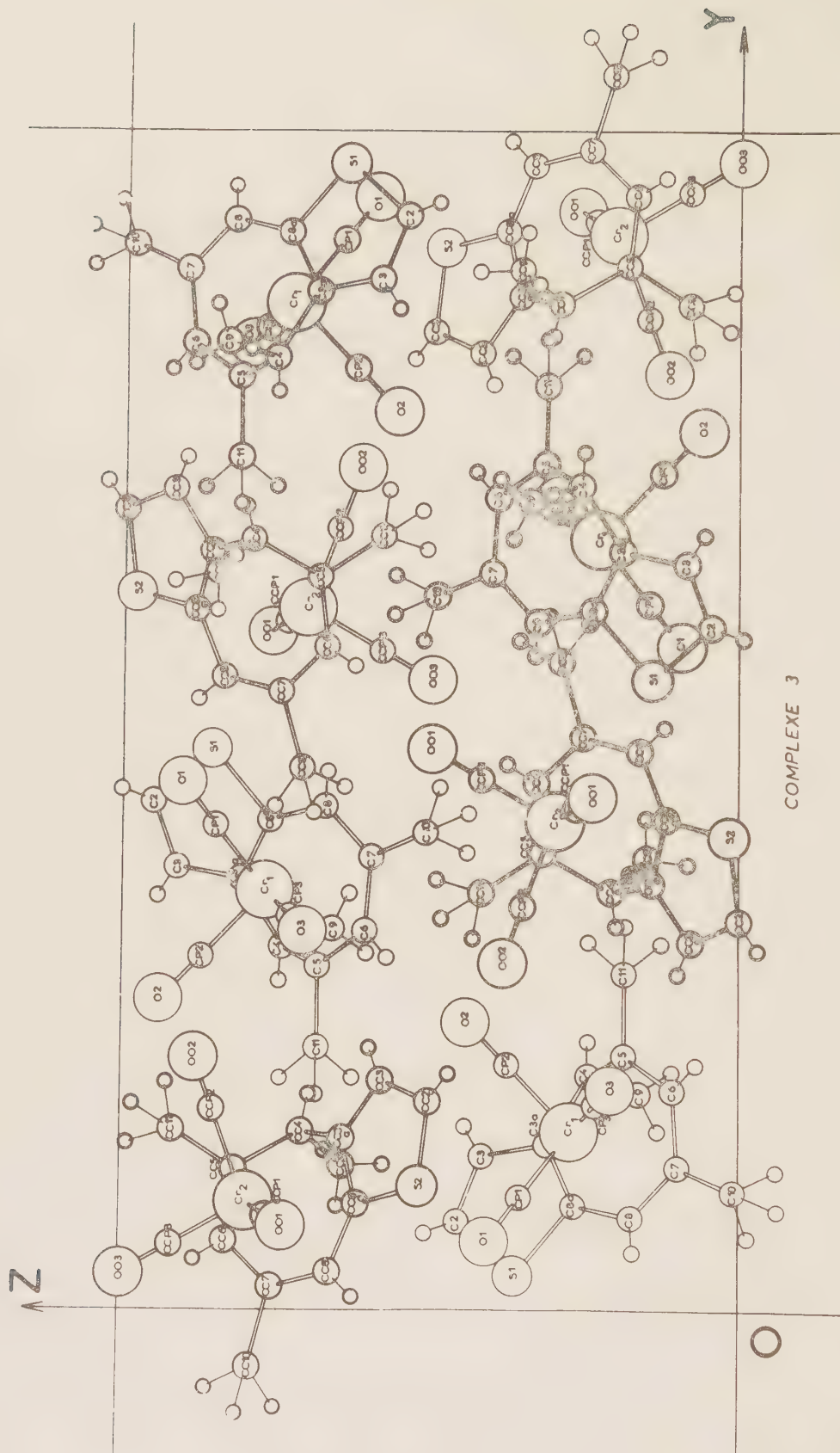


figure 16

IV.6.- RELATIONS ENTRE LES DISTANCES METAL-CYCLE ET LES MECANISMES DE LA REACTION DE COMPLEXATION

Les distances interatomiques les plus intéressantes concernent les liaisons métal-cycle rassemblées dans le tableau suivant (tableau 16).

distances Cr-C	C3a	C8a	C4	C5	C6	C7	C8
dérivé [b]	2,32	2,48	2,23	2,23	2,22	2,37	2,97*
dérivé [b] 1° mol.	2,54	2,33	3,02*	2,36	2,30	2,27	2,30
dérivé [b] 2° mol.	2,62	2,33	3,06*	2,41	2,21	2,27	2,31

* indique la distance avec le carbone tétraédrique

distance Cr-C(S)	C1	S	C3	C3a	C8a
dérivé [c]	2,18	2,36	2,24	2,27	2,27

T A B L E A U 1 6

On constate que pour les deux dérivés [b] la distance Cr-C3a du complexe III ou Cr-C8a du complexe II est anormalement longue (2,48 - 2,54 et 2,62 Å) par rapport aux autres liaisons Cr-C comprises entre 2,20 et 2,30 Å. Cette longue distance caractérise les carbones thiophéniques voisins du carbone saturé du cycle tropilidénique. L'atome de chrome ne se trouve donc pas situé à des distances sensiblement égales des trois doubles liaisons du cycle tropilidénique. Ceci ne semble pas avoir pour origine la "non-planéité" du

substrat organique, la présence du carbone tétraédrique situé toujours en exo devant favoriser précisément un rapprochement du chrome vers les atomes C3a pour le dérivé triméthyl 4,5,7 4H cyclohepta [b] thiophène chrome tricarbonyl ou C8a pour le dérivé triméthyl 5,7,8 8 H cyclohepta [b] thiophène chrome tricarbonyl. Il semble donc que l'origine de la distance anormalement longue Cr-C3a ou Cr-C8a provienne d'une distribution électronique sur le cycle qui rende l'une des trois attaches de coordination particulièrement faible. Il faut remarquer que les trois doubles liaisons du cycle tropilidénique ne sont pas équivalentes puisque l'une d'entre elles est commune aux deux cycles. On peut raisonnablement en déduire que l'énergie nécessaire pour réaliser ou rompre cette attache sera faible et que celle-ci pourra jouer un rôle particulier au cours de la complexation ou de la décomplexation. Ce résultat apporte un support fondamental aux hypothèses avancées par GUILARD.

Rappelons les faits principaux, observés par GUILARD, dans la réaction de complexation. Ces résultats étant les mêmes dans les trois familles étudiées, nous nous limiterons à les donner pour une seule famille choisie arbitrairement : triméthyl 4,5,7 4,6 et 8H cyclohepta [b] thiophène : *figure 17*

- à partir d'un seul ligand libre de la famille on obtient un seul complexe 4
- ce complexe 4 demeure toujours le même quelque soit l'isomère 1, 2 ou 3 au départ de la réaction
- au cours de la réaction de condensation, on isole également, dans le milieu réactionnel, en plus du dérivé métallé et de l'isomère de départ, les deux autres isomères qui n'étaient pas présents au début de la réaction.

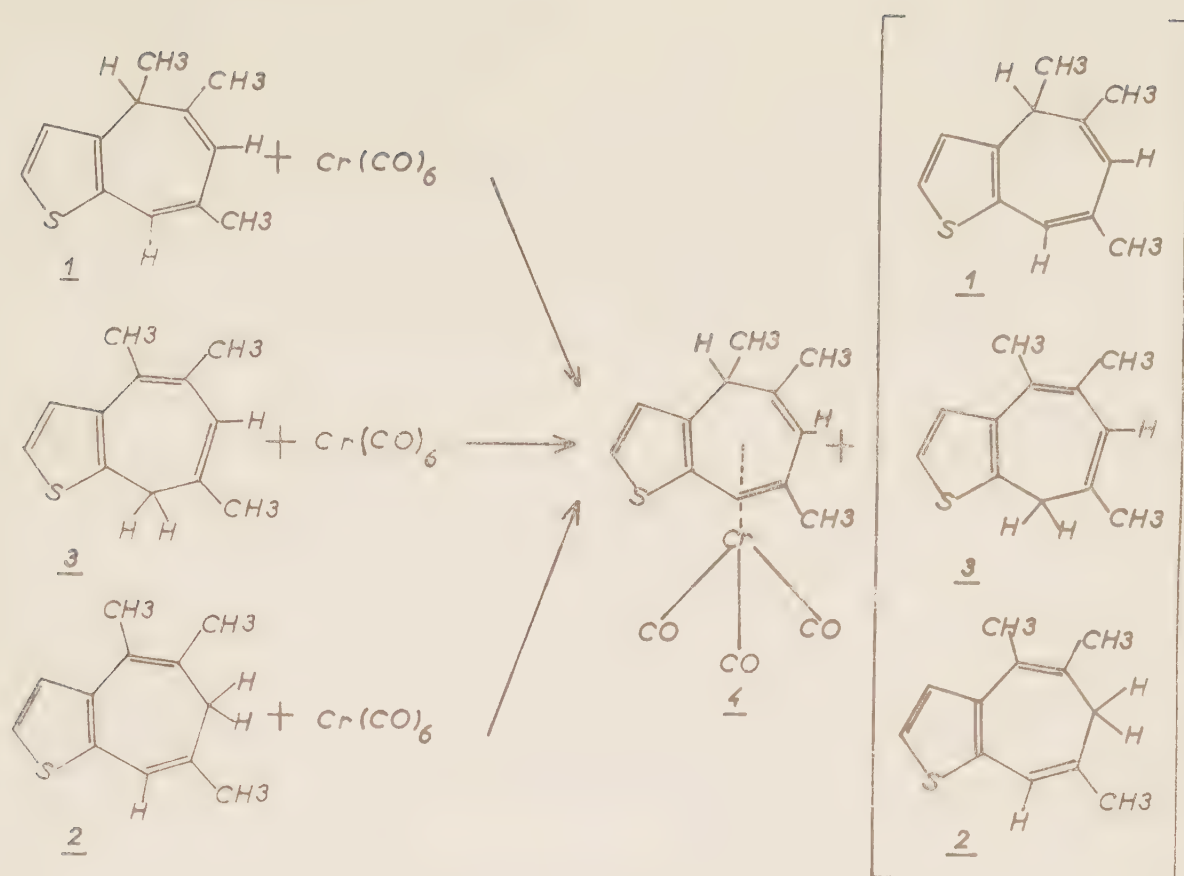


figure 17

L'ensemble de ces résultats ne peut être analysé qu'en envisageant l'existence de complexes intermédiaires de types 1' - 2' - 3' (figure 18)

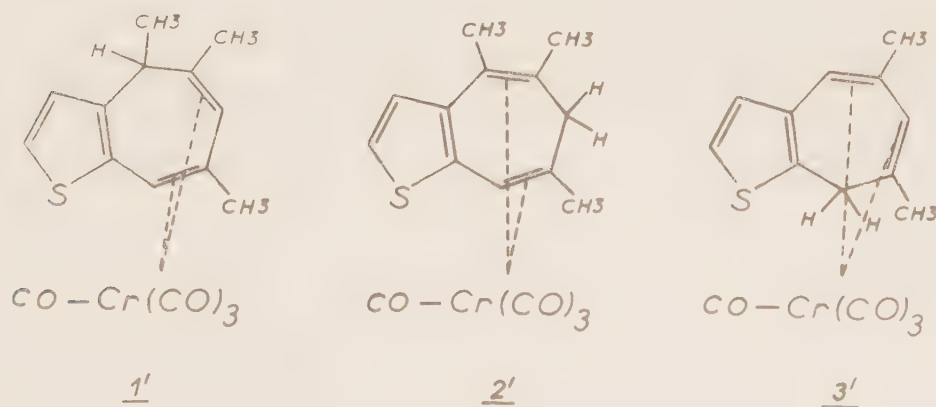


figure 18

résultant de la formation de deux liaisons chrome-ligand. L'isomérisation au cours de la réaction peut alors s'interpréter par la migration du proton du carbone asymétrique sur l'atome métallique pour donner les entités intermédiaires a et b (figure 19)

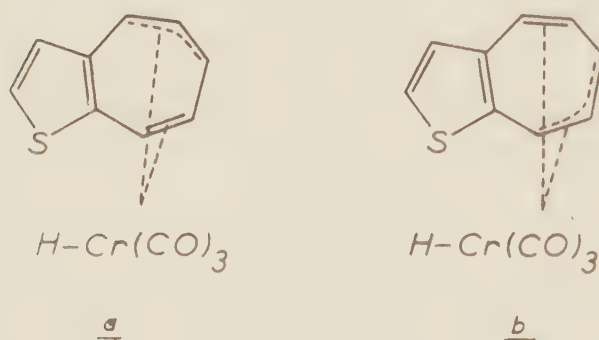
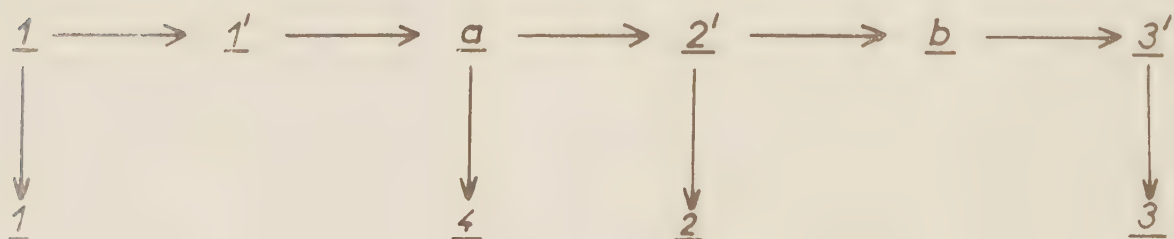


figure 19

Partant de l'isomère 1, par exemple, il serait donc possible d'obtenir les autres isomères 2 et 3 en passant par le chemin



explication possible de l'isomérisation observée au cours de la réaction de complexation.

Par ailleurs si l'on admet le rôle original joué par la double liaison thiophénique, appartenant également au cycle tropilidénique, la possibilité d'obtenir un dérivé métallé 6H est très faible étant donné que dans le complexe intermédiaire la conjugaison des deux doubles liaisons tropilidéniques est rompue.

Enfin le fait de ne pas obtenir le dérivé métallé 8 H à partir du complexe intermédiaire b semble dû à la répartition de charges sur le substrat organique dans le complexe b. Celle ci serait défavorable à la migration du proton lié au métal sur le carbone C8 pour donner le complexe 8H. (étude actuellement en cours).

Par contre le carbone C4 porte un groupement CH_3 qui favorise un excédent de charge sur cet atome. Le proton lié au chrome peut alors migrer sur ce carbone C4. Il en résulte que le seul complexe isolé est de type 4H quel que soit l'isomère de départ.

Dans les deux familles cyclohepta [b], le proton migrant vers C4 ou C8 se fixe alors préférentiellement en position endo par rapport à $\text{Cr}(\text{CO})_3$. De ce fait le groupe méthyle du carbone tétragonal dans le complexe final viendra obligatoirement en exo. Ce dernier résultat est également confirmé par l'étude radiocristallographique pour les deux complexes thiophèno [b] tropilidénique où le proton du carbone tétraédrique (4H ou 8H suivant la famille est toujours en position endo.

IV.7.- CONCLUSION DU CHAPITRE IV

Les résultats obtenus à partir de l'étude des structures cristallines permettent tout d'abord de préciser les conclusions des spectres R.M.N. les plus indiscutables concernant :

- a - le site de complexation qui se traduit par un blindage général des protons du cycle complexé.
- b - le site 4,6 ou 8H du carbone tétraédrique du cycle tropilidénique.
- c - la configuration et la conformation du groupement méthyle porté par ce carbone.

Les résultats cristallographiques renseignent sur d'autres éléments de nature strictement conformationnelle.

- d - L'orientation du trépied carbonyle *figure 20*.

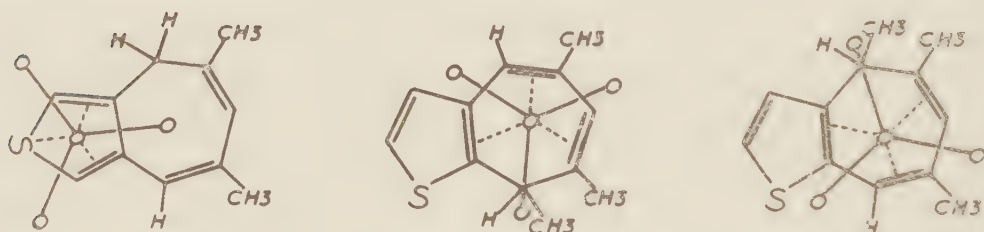
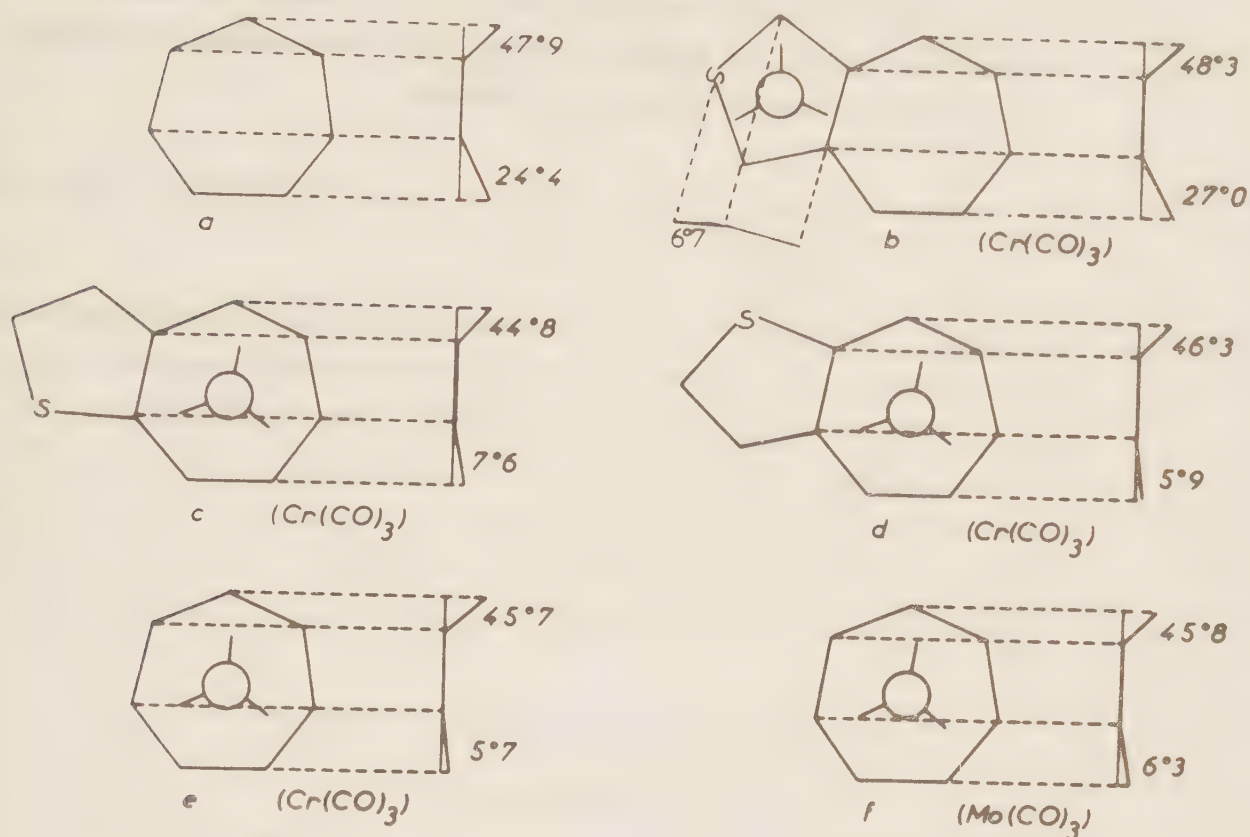


figure 20

Elle concorde avec les prévisions possibles : dans le dérivé [c] l'un des vecteurs O-C-Cr pointe vers l'atome de soufre, les deux autres vers le milieu des doubles liaisons du cycle thiophénique ; dans les deux dérivés [b], les trois vecteurs pointent vers les trois doubles liaisons qui existaient dans le cycle tropilidénique non complexé. Une telle orientation entraîne l'éclipse du carbone tétraédrique

CONFORMATION DU CYCLE TROPILIDENE LIBRE OU COMPLEXE



- a) 7-7 dimethyl cycloheptatriène-3-carboxylate-p-bromophenacyl ester
- b) (1-3, 3a, 8a, -η)-(dimethyl-5,7-4H-cyclohepta(c)thiophène) chrome tricarbonyl
- c) (3a, 4-8, 8a-η)-(trimethyl-4,4H,5,7-cyclohepta(b)thiophène)chrome tricarbonyl
- d) (3a, 4-8, 8a-η)-(trimethyl-5,7,8-8H-cyclohepta(b)thiophène)chrome tricarbonyl
- e) tricarbonyl-exo-7-phenylcyclohepta-1,3,5-trienechromium
- f) tricarbonyl cyclohepta-1,3,5-trienemolybdenum

figure 21

il en résulte un écart au parallélisme de 9° entre le plan moyen tropilidénique et les plans contenant les trois atomes de carbone ou les trois atomes d'oxygène du trépied.

e - La conformation des cycles thiophénique et tropilidénique.

L'étude cristallographique des trois complexes permet de mettre en évidence les modifications conformationnelles du cycle tropilidénique et du cycle thiophénique lorsqu'on les soumet à l'action de $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Ces résultats sont rassemblés dans la figure 21. Il se caractérisent par une disparition de l'alternance simple liaison - double liaison, par une perte de la planéité du cycle thiophénique et par une conformation de type "demi bateau" pour le cycle tropilidénique.

f - La longueur des liaisons chrome-cycle.

La distance anormalement longue de C3a - Cr ou C8a - Cr est un argument en faveur de l'hypothèse de GUILARD sur le rôle singulier que joue l'une des attaches dans la coordination. Cette hypothèse permet d'expliquer :

- l'isomérisation qui apparaît au cours de la réaction
- la position endo du proton du carbone tétraédrique
- l'apparition d'un seul et même complexe quel que soit l'isomère de départ.

Etant donnée la systématique trouvée dans les différents composés concernant aussi bien le trépied carbonyle que la conformation des cycles, on peut émettre l'hypothèse que le champ cristallin n'influe pas sur la conformation moléculaire. A l'état solide, celle-ci résulte uniquement de forces intramoléculaires et doit être la même à l'état dissous. Les interprétations et les conclusions faites à partir des résultats cristallographiques et appliquées aux études de ces mêmes molécules à l'état dissous sont donc justifiées.

BIBLIOGRAPHIE

DAVIS R.E. et TULINSKY A., *J. Am.Chem. Soc.* (1966) 88, 4583

DOERING W von E. et KNOX L.M., *J. Am. Chem. Soc.* (1954) 76, 3203

DUSAUSOY Y., GUILLARD R., PROTAS J., TIROUFLET J., *C. R. Acad. Sc. Paris* 272, p. 2134, (1971)

DUSAUSOY Y., GUILLARD R., PROTAS J., *C. R. Acad. Sc. Paris* 273, p. 228

FISCHER E.O. et OFELE K., *Chem. Ber.* (1968) 91, 2395

GUILLARD R., TIROUFLET J. et FOURNARI P., *J. Organometal. Chem.* 33 (1971) 195-213

GUILLARD R., *Thèse* (1971) Université de Dijon

MANGINI A. et TADDEI F., *Inorg. Chim. Acta* (1968) 2, 12

PAUSON P.L., SMITH G.H. et VALENTINE J.H., *J. Chem. Soc.* (1967) (C) 1057

PAUSON P.L., SMITH G.M. et VALENTINE J.H., *J. Chem. Soc.* (1967) (C) 1061

PULLMAN B. et PULLMAN A., *Les théories électroniques de la chimie organique* Masson et Cie Paris (1952)

SCHOMAKER V. et PAULING L., *J. Am. Chem. Soc.* (1939) 61, 2643

TRAETTEBERG M., *J. Am. Chem. Soc.* (1964) 86, p. 458

CHAPITRE V

LES LIAISONS ET L'ORIENTATION DU TREPIED CARBONYLE
DANS LES DERIVES DU BENCHROTRENE

V.1.- INTRODUCTION

La synthèse de complexes de type "sandwich" $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ou "demi-sandwich" $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_6$ a posé le problème concernant la nature de la liaison entre le métal et le substrat organique. Pour l'éclaircir, de nombreuses études ont été faites, soit expérimentales par la détermination de structures aux rayons X, par mesures de moments dipolaires (FALK 1968), STROHMEIER (1963 et 1964) par analyses de spectre infra-rouge (FISCHER 1959) et de résonnance magnétique nucléaire (Mc FARLANE 1966), soit théoriques par les différentes méthodes de calcul utilisant les orbitales moléculaires (BROWN 1962). Toutes ces études ont apporté leur contribution à la compréhension de la liaison dans les benchrotrènes. Nous avons pensé qu'il était intéressant de confronter les résultats acquis dans l'ensemble des structures que nous avons résolues et exposées dans ce travail avec ceux déjà établis. La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'interprétation des longueurs des différentes liaisons dans les complexes étudiés. La seconde partie s'intéressera au problème de l'orientation du trépied carbonyle à l'état cristallin en la reliant à la nature électronique du ou des substituants du noyau benzène.

V.2.- LES LIAISONS INTERATOMIQUES DANS LES BENCHROTRENES

V.2.1.- Les liaisons de coordination de l'atome de chrome.

Dans les complexes "demi-sandwich" du type benchrotrène $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$, et plus généralement dans l'ensemble des complexes $\text{C}_n\text{H}_n\text{Cr}(\text{CO})_3$, la nature des liaisons métal-substrat et métal-carbonyle se caractérise essentiellement par une interaction très forte entre le système des électrons π du cycle, les orbitales du métal central et la paire d'électrons libres sur les atomes de carbones des carbonyles.

V.2.1.1.- Le noyau benzénique.

Dans ce noyau, chaque carbone est lié à deux atomes de carbones contigus et à un atome d'hydrogène par trois liaisons σ

mettant en jeu dix huit électrons. Les six électrons de valence restant sont distribués sur les orbitales moléculaires construites à partir des six orbitales atomiques 2p encore inutilisées. Elles sont de la forme

$$\Phi = \sum_i c_i \psi_i$$

ou ψ_i représente l'orbitale 2p de l'atome i. On montre alors que les six orbitales moléculaires obtenues se répartissent sur quatre niveaux énergétiques. Le niveau le plus profond est unique. Il est saturé et totalement symétrique (a1). Le second niveau est doublement dégénéré. Il lui correspond deux orbitales, de symétrie E_{1x} et E_{1y} , également saturées. Les autres orbitales sont vides, antiliantes et se répartissent sur le troisième niveau doublement dégénéré de symétrie E_{2x} et E_{2y} et sur le quatrième niveau énergétique.

V.2.1.2.- La liaison carbonyle.

Dans l'oxyde de carbone, il y a cinq orbitales occupées, l'une correspond à la liaison σ entre les deux atomes, deux autres sont occupées par les paires d'électrons libres sur les atomes de carbone et d'oxygène ; il y a enfin une orbitale π liante (doublement dégénérée). Il en résulte une triple liaison entre le carbone et l'oxygène de type $(\sigma)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x)^2$. Les orbitales vacantes sont une orbitale σ^* et une orbitale π^* toutes deux fortement antiliantes. Cette description est extrêmement simplifiée, elle ne met pas en évidence en particulier le fait que la population des électrons dans les orbitales π est quatre fois plus grande du côté de l'oxygène rendant cette liaison faiblement polaire.

V.2.1.3.- L'atome de chrome.

Il possède 24 électrons dont la configuration externe à l'état normal est $3d^5, 4s^1$. Pour décrire les complexes en termes de

liaisons covalentes, on fait également appel aux orbitales 4p dans lesquelles peuvent être promus des électrons 3d ou 4s (explication de Pauling de la géométrie des complexes). Si l'on considère les fonctions angulaires décrivant ces orbitales, l'orbitale s est unique et de symétrie sphérique, les trois orbitales p indépendantes possèdent la même énergie et peuvent être dirigées suivant trois axes perpendiculaires quelconques par combinaison linéaire entre elles. Le choix des cinq fonctions d'ondes réelles et indépendantes correspondant aux orbitales d est moins simple. Les trois orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} ont leurs valeurs maxima suivant les bissectrices des axes, les deux autres orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ ayant leurs valeurs maxima suivant les axes. Ces deux familles se conservent par permutation des axes.

Ces différentes orbitales hybrides s, p, d sont celles qui entrent en jeu dans la formation du complexe, en réalisant, par combinaison linéaire avec les orbitales du substrat organique et les orbitales des trois ligands carbonyles, des orbitales moléculaires plus fortement délocalisées.

V.2.1.4.- Les liaisons dans les complexes.

Si l'on s'intéresse à la liaison entre un noyau aromatique et un atome métallique, en choisissant l'axe oz confondu avec l'axe 6 du noyau on remarque que

- l'orbitale liante de symétrie A_1 remplie, interagit avec les orbitales du métal s, pz, dz^2 si elles sont vides, conduisant à un transfert de charges de type σ vers le métal
- les orbitales liantes E_{1x} et E_{1y} remplies interagissent avec les orbitales du métal px, dxz et py, dyz conduisant à un transfert de charges de type π vers le métal

- les orbitales antiliantes E_{2xy} et $E_{2x^2-y^2}$ interagissent avec les orbitales métalliques pz, dxz pourvues d'électrons. Ce type de liaison conduit à un transfert électronique en retour réduisant de ce fait l'excès de charges du métal.

Cette dernière interaction est importante dans la formation des molécules organométalliques et ceci explique pourquoi la plupart des complexes ont été réalisés avec les métaux de la fin des séries de transition qui possèdent des orbitales d pourvues d'électrons propres à ce transfert en retour.

C'est BROWN (1966) qui s'intéressa particulièrement aux complexes du chrome tricarbonyle. En prenant pour axe de référence X Y Z, ceux représentés sur la figure 1 il classe d'abord les différentes orbitales du substrat aromatique suivant leur symétrie et leur niveau énergétique, puis les orbitales métalliques qui par hybridation, sont propres à recouvrir les orbitales du substrat aromatique et enfin les symétries des orbitales des trois ligands. (Tableau 1).

T A B L E A U 1

C_6H_6			Métal	Ligands
Occupation	symétrie	énergie (*)		
2	A_1	-2	s p dz^2	$A_1 A_1 A_1$
4	E_{1x}	-1	px dxz	$B_1 E_x$
	E_{1y}	-1	py dyz	E_y
0	E_{2xy}	+1	d xy	
	$E_{2x^2-y^2}$	+1	dx^2-y^2	
0	B_1	+2		

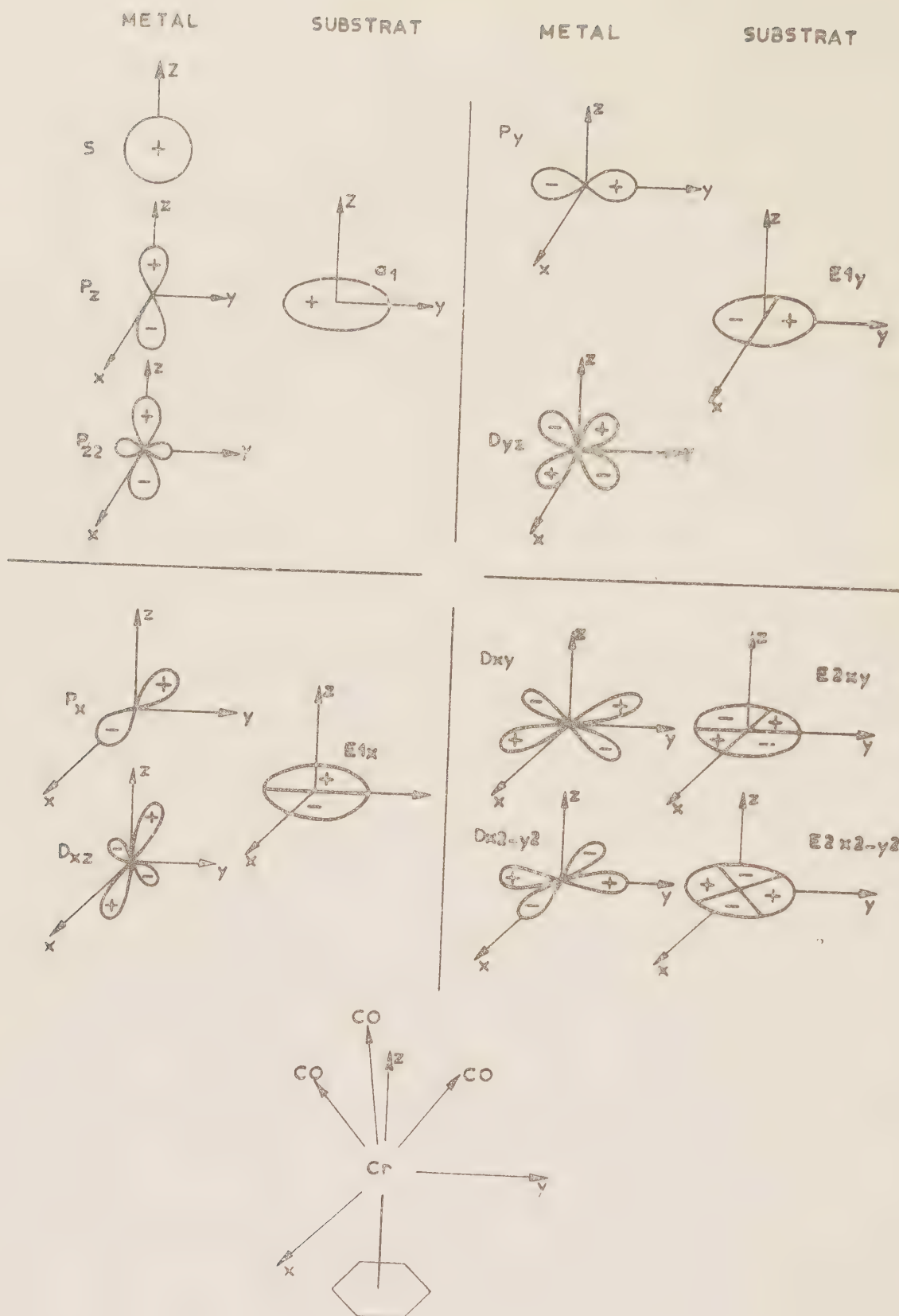


figure 1

(*) Conventionnellement ces énergies sont données dans un système d'unités propres aux calculs de chimie quantique (unités β)

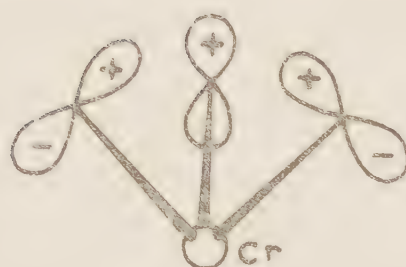
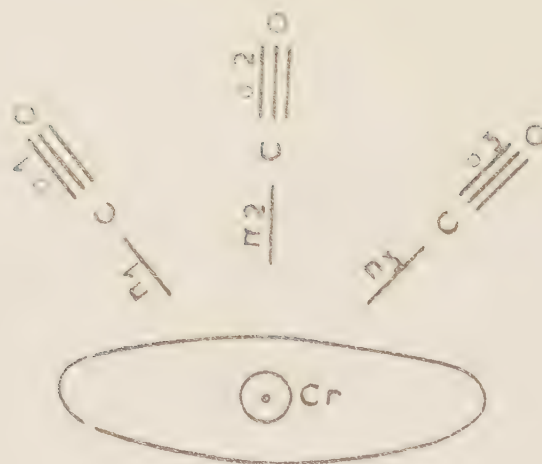
Les orbitales moléculaires formées par le recouvrement des orbitales π du noyau et les orbitales du métal seront alors obtenues ainsi (figure 1) .

- 1 - L'orbitale saturée stable totalement symétrique est stabilisée par l'une des composantes d'une orbitale hybride $4s / 4p_z$ du métal, l'autre composante étant dirigée vers les carbonyles. Les calculs de recouvrement montrent que l'interaction de l'orbitale dz^2 est petite et négligeable. Ce type de stabilisation implique un transfert de charge vers le métal.
- 2 - La seconde et importante interaction est celle des orbitales π doublement dégénérée e_1 du noyau avec les orbitales hybrides $3dxz/4p_x$ et $3dyz/4p_y$ convenablement orientées. Cette interaction introduit une stabilisation importante du complexe.
- 3 - Le transfert de charges vers l'atome métallique dans le premier type d'interaction est largement contrebalancé par le recouvrement des orbitales vides e_2 du noyau et des orbitales $3d_{x^2-y^2}$ du métal. Celles-ci sont pourvues en électrons.

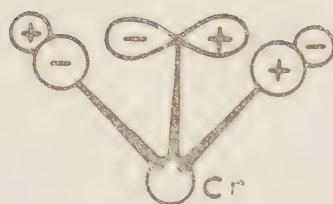
Les orbitales des 3 ligands carbonyles qui interagissent avec les orbitales métalliques hybrides et orthogonales à celles utilisées avec le substrat organique, sont les suivantes : (figure 2)

- 1 - Trois orbitales de symétrie A_1 obtenues par hybridation des orbitales

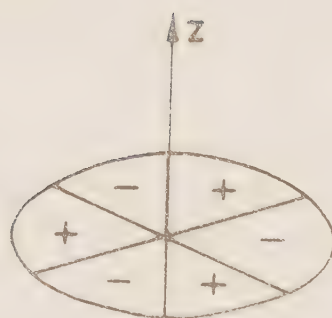
1° non liantes	$n_1 + n_2 + n_3$	A_1
2° liantes	$\pi_1 + \pi_2 + \pi_3$	A_1
3° antiliantes	$\pi_1^* + \pi_2^* + \pi_3^*$	A_1



ORBITALES π



ORBITALES π'



ORBITALES σ

Figure 2

Celles-ci interagissent avec les 3 orbitales métalliques s, pz, dz². Il faut remarquer que les orbitales σ et σ^* , également de symétrie A₁, ne peuvent participer à une liaison entre le métal et le trépiéd carbonyle à cause de leur énergie.

- 2 - Deux orbitales de symétrie E obtenues par hybridation des orbitales non liantes et des orbitales π .

$$E_x \quad 2n_1 - n_2 - n_3 + 2\pi_1 - \pi_2 - \pi_3 + 2\pi_1^* - \pi_2^* - \pi_3^*$$

$$E_y \quad n_3 - n_2 + \pi_3 - \pi_2 + \pi_3^* - \pi_2^*$$

Celles-ci interagissant avec px, dxz et py, dyz.

- 3 - Une orbitale de symétrie B₁ obtenue par hybridation des orbitales π' ou π'^*

$$B_1 \quad \pi'_1 + \pi'_2 + \pi'_3 \quad \text{ou} \quad \pi'^*_1 + \pi'^*_2 + \pi'^*_3$$

Celle ci interagissant avec dxz.

Le premier type de liaison qui fait intervenir les orbitales non liantes portées par les atomes de carbone des trois groupes carbonyles n'est pas suffisant pour assurer la stabilité du complexe, car le pouvoir donneur des doublets libres des trois carbones au métal est faible.

Les liaisons faisant intervenir les orbitales vides π^* ou π'^* des groupements CO jouent un rôle important car elles permettent un transfert de charges du métal vers les carbonyles. Ce qui constitue un transfert de sens favorable. Ces liaisons ont pour effet un renforcement de la liaison métal carbone et parallèlement un affaiblissement de la liaison carbone-oxygène qui se manifeste par un allongement de la longueur de cette dernière liaison et un déplacement des bandes de fréquence en infra-rouge.

Il en résulte que tout effet augmentant le transfert de charge métal-carbone (carbonyle) augmente l'ordre de la liaison métal carbone (carbonyle) et de ce fait diminue celui de la liaison CO.

BROWN propose alors pour un complexe de type $C_6H_6Cr(CO)_3$ la structure électronique suivante :

$$(a_1 (CO) 4s / 4p)^2 (e_x (CO) 3d / 4p)^2 (e_y (CO) 3d / 4p)^2 \\ (a_1 4s / 4p)^2 (3dz^2)^2 (e_1 3d / 4p)^4 (e_2 3d)^4.$$

Une telle structure correspond à un complexe à 18 électrons. Cette description des liaisons intervenant dans les benchrotrènes est qualitative. Un modèle de calcul d'interaction d'une molécule aromatique substituée et de l'atome de chrome par la méthode des orbitales moléculaires a été fait par BROWN (1962, 1963, 1965, 1966) et de nombreux résultats ont été donnés par BROWN et SLOAN (1962). Mais la complexité de ces grandes molécules rendent les calculs difficiles et bien souvent les traitements quantitatifs diffèrent dans leurs prévisions des résultats obtenus par l'expérience. En dépit du succès de la théorie des orbitales moléculaires à décrire de nombreux complexes organométalliques, un certain nombre de complexes ne sont pas expliqués de façon satisfaisante en particulier $Cr(C_6H_6)_2$.

La description qualitative que nous venons de faire nous permettra toutefois d'expliquer les différents points observés dans les longueurs de liaison des molécules dont nous avons résolues la structure.

V.2.2.- *Problème de l'aromaticité du noyau benzénique dans les benchrotrènes*

Ce problème est apparu en 1956 lorsque FISCHER et HAFNER isolèrent le chrome dibenzène $Cr(C_6H_6)_2$. La possibilité de lier le chrome de valence octaédrique au noyau benzénique pouvait détruire son

aromaticité et produire une alternance de liaison C-C. La détermination de la structure cristalline de ce composé ne put donner une réponse satisfaisante. Entreprise séparément par F. JELLINEK (1963) d'une part et par COTTON et Al (1963) d'autre part, elle donne des résultats contradictoires. Le premier observe une alternance de liaison $1,436 \pm 0,012 \text{ \AA}$ et $1,366 \pm 0,012 \text{ \AA}$ valeurs très proches de celles attendues pour une structure figée de KEKULE, les seconds observent une longueur de liaison constante égale à $1,387 \text{ \AA}$. Ce dernier résultat a été interprété comme résultant d'un "désordre rotationnel" des noyaux benzéniques dans le cristal de Cotton. Mais la structure moléculaire du composé à l'état gazeux (HAALAND 1965), déterminée par diffraction électronique, fait également apparaître une symétrie D_{6h} dans les noyaux benzéniques avec une distance C-C = $1,423 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Aucune différence n'apparaît dans les longueurs C-C et si elle existe, elle ne doit pas excéder $0,02 \text{ \AA}$.

Le même problème se pose pour les complexes de la série du benchrotrène. Il n'était pas impossible de prévoir une perte de l'aromaticité du benzène due non seulement à la coordination octaédrique du métal mais également à la symétrie ternaire du trépied carbonyle. Les structures cristallines du benchrotrène (BAILEY 1965) et de l'hexaméthylbenchrotrène (BAILEY 1965) ont été résolues dans l'espoir de mettre ou non en évidence une alternance de la longueur de la liaison C-C. Mais ces deux structures ne purent répondre à la question posée.

Le benchrotrène cristallise dans le système monoclinique groupe d'espace possibles $P2_1$ et $P2_1/m$. La structure a été résolue dans le groupe centrosymétrique, la molécule est alors disposée dans la maille de telle manière que le miroir m passe par les milieux de deux liaisons C-C opposées du cycle comme l'indique la figure 3. Une telle symétrie binaire imposée à la molécule par la présence du plan de symétrie ne permet évidemment pas de mettre en évidence une symétrie ternaire. Les résultats concernant la résolution de la structure dans le groupe non centro symétrique ne sont pas mentionnés.

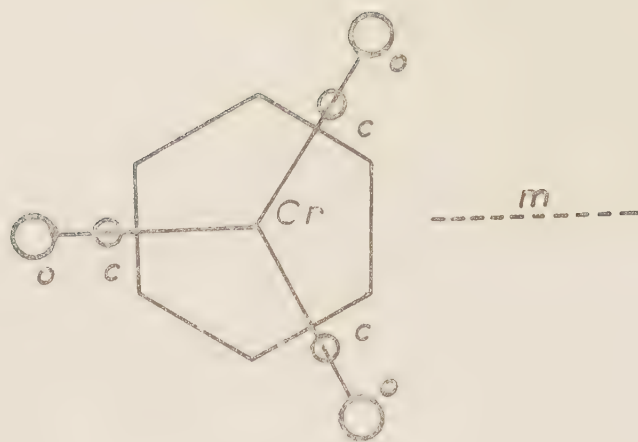


figure 3

La structure de l'hexaméthylbenzochrotrène a été alors déterminée. En supposant qu'aucune distorsion ne soit due à des effets d'empêchement stérique entre groupes méthyles, l'alternance des distances C-C ne serait pas seulement visible dans le noyau benzène mais également dans l'hexagone externe formé par les carbones des groupes méthyles. Au lieu d'une distorsion ternaire, il apparaît une déformation binaire à la fois des carbones du benzène et des carbones des méthyles, attribuée à l'influence du champ cristallin. Enfin, les résultats obtenus sur les benzochrotrènes substitués ne permettent pas de mettre en évidence ce phénomène car le substituant perturbe la distribution électronique du noyau benzénique et il est difficile d'interpréter toute déformation de celui-ci.

Si les études radiocristallographiques n'ont pas permis de répondre au problème de l'aromaticité du benzène en présence du coordinaat $\text{Cr}(\text{CO})_3$ elles ont toutefois montré (tableau 2) que, dans le benzochrotrène l'hexaméthylbenzochrotrène et tous les dérivés substitués, la liaison C-C s'était allongée pour prendre une valeur moyenne comprise entre 1,41 et 1,42 Å plus longue de 0,02 Å par rapport à celle du benzène de 1,397 Å, se traduisant par une diminution de l'ordre de la liaison C-C.

T A B L E A U 2

	a	od	ordre de la liaison
Benzène	1,397		0,667
Benchrotrène (BAILEY 1965)	1,401	0,009	0,644
hexaméthyl Bct (BAILEY 1965)	1,416	0,014	0,562
O - toluidine Bct (CARTER 1967)	1,400	0,019	0,650
Méthyl benzoate Bct (CARTER 1967)	1,415	0,014	0,567
Acétyl Bct	1,410	0,020	0,595
Méthoxy - 2 hydroxy - 1'éthyl Bct	1,411	0,039	0,372
O - hydroxyacétyl Bct racémique	1,421	0,035	0,534
O - hydroxyacétyl Bct énantiomère	1,438	0,045	0,439
O - méthoxyacétyl Bct	1,422	0,038	0,530
Méthyl - 2 hydroxy - 1' - Φ - propyl Bct	1,423	0,021	0,523

Les ordres de liaison C-C, dans ces complexes, ont été calculés à l'aide de la formule de COULSON (1939)

$$x = s - \frac{s - d}{1 + k \left(\frac{1 - p}{p} \right)}$$

où - x représente la longueur de la liaison dont on détermine l'ordre

- s la distance interatomique correspondant à une simple liaison
C-C égale à 1,515 Å

- d la distance interatomique correspondant à une double liaison
C=C égale à 1,335 Å

- k un paramètre déterminé à partir de l'éthylène, du benzène et du graphite ayant pour valeur 1,05

- p représente, en première approximation, l'ordre de la liaison π entre deux carbones.

Cette diminution systématique de l'ordre de la liaison C-C du noyau en présence du coordina^t Cr(CO)₃ est attribuée d'une part à la mobilisation des électrons π_z pour réaliser les liaisons métal-cycle, d'autre part au transfert de $d\pi$ électrons du métal vers les orbitales antiliantes π^* du benzène. Mais la part faite à ces deux types de transfert : métal $\rightarrow$ cycle et cycle $\rightarrow$ métal dans l'allongement de la liaison C-C est difficilement déterminable. Il faut remarquer que dans le chrome dibenzène Cr(C₆H₆)₂, en l'absence du trépied carbonyle fortement attracteur d'électrons, le transfert en retour métal $\rightarrow$ cycle serait plus important, se traduisant par une longueur de liaison C-C un peu plus longue (1,423 Å, d'après HAALAND (1965) que celle trouvée dans la moyenne des benchrotrènes 1,415 Å.

V.2.3.- La liaison Cr-C (cycle).

Malgré les variations importantes de la structure électronique du benzène en raison de la nature très différente de ses substituants, la longueur de la liaison Cr-C (benzène) reste sensiblement constante et égale à 2,23 Å (Tableau 3). COTTON et RICHARDSON (1966) ont montré que le rayon du chrome de valence zéro est proche de 1,48 Å, le rayon de l'atome de carbone est alors compris entre 0,74 et 0,77 Å qui sont respectivement les rayons des carbones sp^2 et sp^3 . SIM (1967) en conclut que les liaisons métal-cycle sont de simples liaisons et que la présence des groupes carbonyles, attractifs d'électrons, ne permet pas au métal un transfert d'électron vers l'orbitale antiliante π^* du noyau. Cette conclusion amène cependant quelques réserves si l'on observe les angles de liaison.

La coordination octaédrique du chrome du côté du trépied carbonyle ne fait aucun doute. Les angles entre les différents vecteurs Cr-C-O sont toujours très voisins de 90°. Par ailleurs le plan benzène et celui défini par les trois atomes de carbones ou les trois oxygènes sont sensiblement parallèles.

TABLEAU 3

VALEURS MOYENNES DES DISTANCES CHROME - CARBONE (CYCLE)
DANS LES BENCHROTRENES

$H_8 C_{10} Cr (CO)_3$ (KUNZ 1967)	2,24 Å
$H_9 C_{10} Cr (CO)_3$ (CARTER 1968)	2,24 Å
$H_{10} C_{14} Cr (CO)_3$ (MUIR 1968)	2,23 Å
$H_{18} C_{12} Cr (CO)_3$ (BAILEY 1965)	2,23 Å
$H_8 C_8 Cr (CO)_3$ (CARTER 1967)	2,22 Å
$H_6 C_6 Cr (CO)_3$ (BAILEY 1965)	2,22 Å
$H_8 C_8 O Cr (CO)_3$	2,21 Å
$H_8 C_8 O_2 Cr (CO)_3$	2,24 Å
$H_{10} C_9 O_2 Cr (CO)_3$	2,24 Å
$H_{16} C_{15} O_2 Cr (CO)_3$	2,24 Å
$H_{16} C_{15} O_2 Cr (CO)_3$	2,22 Å

Par contre la coordination du chrome du côté substrat est beaucoup moins claire. En effet les angles entre les liaisons C-Cr-C, en supposant que les directions des trois liaisons pointent sur trois des six carbones du cycle, ont une valeur de 67° si l'on prend une longueur de liaison C-C de 1,41 Å et une longueur de liaison Cr-C de 2,23 Å (figure 4). Cette valeur angulaire est sensiblement différente de celle imposée pour une coordination octaédrique. Si l'on veut respecter l'angle de 90° , les directions de liaison métal cycle pointent alors vers les points A situés à une distance de 1 Å au dessus du plan moyen benzénique, valeur qui correspond à peu près à la demi-épaisseur de la couche électronique correspondant aux électrons π_z du noyau.

La distance de l'atome de chrome aux points A est alors de 1,73 Å. Il faut donc admettre que la longueur des 3 liaisons Cr-cycle est comprise entre 1,73 Å et 2,23 Å. Si l'on retient la valeur de 1,48 Å pour le rayon de l'atome de chrome, les trois liaisons métal-cycle ont donc un caractère multiple et le transfert de $d\pi$ électrons du métal vers l'orbitale antiliante π^* du cycle doit effectivement avoir lieu. Il est cependant certain que le trépied carbonyle diminue, d'une manière très sensible ce transfert puisque la distance Cr-C dans le chrome dibenzène $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ est de 2,15 Å, donc beaucoup plus courte. Dans ce complexe l'absence du trépied carbonyle favorise ce transfert du métal vers le cycle. Ce dernier point se manifeste également dans la distance du chrome au plan moyen benzène puisqu'elle est de 1,71 Å dans les benchrotrènes et de 1,61 Å dans le chrome dibenzène.

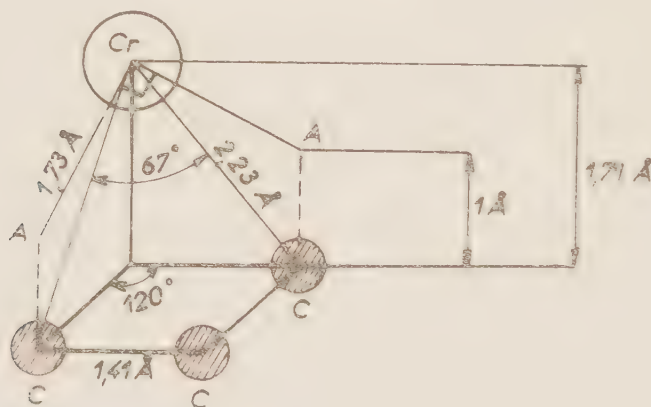


Figure 4

V.2.4.- Les liaisons Cr-C (carbonyle) et C-O

Ces deux liaisons ont des longueurs beaucoup plus variables dans les différentes molécules étudiées. Ces variations sont à corréler avec la possibilité qu'a le métal de transférer des électrons vers l'orbitale antiliante π^* de CO réduisant ainsi la force de cette dernière liaison et augmentant l'ordre de la liaison

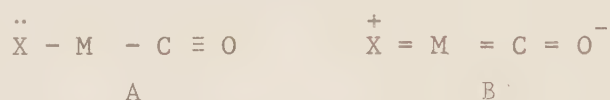
T A B L E A U 4

Longueurs de liaisons Cr-C; C-O et distance Cr-O
dans les différentes structures étudiées

Composé	Cr - C	C - O	Cr - O	Cr - Cr
$H_{12} C_{14} O_3 S Cr$	1,77 Å	1,21	2,98	2,98
	1,79	1,19	2,98	
	1,83	1,16	2,99	
$H_{14} C_{15} O_3 S Cr$	1,82	1,21	2,99	3,00
	1,81	1,20	3,01	
	1,83	1,17	3,00	
$H_{14} C_{15} O_3 S Cr$	1,81	1,19	3,00	3,00
	1,83	1,17	3,00	
	1,82	1,18	3,00	
	1,87	1,13	3,00	2,99
	1,85	1,16	3,01	
	1,77	1,19	2,97	
$H_8 C_{11} O_4 Cr$	1,81	1,15	2,96	2,98
	1,82	1,17	2,99	
	1,83	1,16	2,99	
$H_{12} C_{12} O_5 Cr$	1,89	1,13	3,02	2,99
	1,82	1,16	2,98	
	1,81	1,18	2,99	
$H_{10} C_{12} O_5 Cr$	1,92	1,09	3,01	2,98
	1,80	1,16	2,96	
	1,80	1,18	2,98	
$H_{16} C_{18} O_5 Cr$	1,80	1,18	2,98	2,98
	1,82	1,16	2,98	
	1,77	1,21	2,98	

métal carbone (carbonyle). Comme dans les métaux carbonyles, il y a une complémentarité de ces deux types de liaisons qui entraînent des variations compensées de leurs longueurs. On observe en effet une valeur sensiblement constante de 2,98 Å pour la distance Cr-O (tableau 4).

Il a été montré que ce transfert d'électrons varie d'une structure à l'autre en fonction de la nature du substituant sur le noyau benzène, tout substituant x donneur d'électrons ayant tendance à favoriser la structure B par rapport à A.



Ceci se manifeste clairement dans les dérivés mono-substitués tels que les complexes de l'o-toluidine, l'anisole, l'hexaméthyl benchrotrène qui ont des longueurs de liaisons plus courtes pour C-O et plus longues pour Cr-C comparées aux valeurs correspondantes dans les complexes tel que le benchrotrène, le phénanthrène ou le benzoate de méthyl.

Les spectres infra-rouge concernant les vibrations carbonyles (Mc FERLANE 1966) ont par ailleurs clairement démontré la transmission de l'effet électronique du substituant du noyau benzénique au métal lié aux groupes carbonyles. Les vibrations caractéristiques du groupe C=O sont en effet (Tableau 5)

T A B L E A U 5

(C ₆ H ₅ CO ₂ Me) Cr (CO) ₃	1997	1930 cm ⁻¹
(C ₆ H ₄ OH CO CH ₃) Cr (CO) ₃	1978	1892 cm ⁻¹
(C ₆ H ₅ OCH ₃) Cr (CO) ₃	1975	1903 cm ⁻¹
(C ₆ H ₄ OCH ₃ COCH ₃) Cr (CO) ₃	1975	1879 cm ⁻¹
(C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂) Cr (CO) ₃	1971	1898 cm ⁻¹

$(C_6H_3(OCH_3)_3)Cr(CO)_3$	1966	1989	10^{-1}
$(C_6Me_6)Cr(CO)_3$	1967	1990	10^{-1}

La diminution de la fréquence des vibrations carbonyles correspond à une augmentation du nombre de substituants méthoxylés ou méthylés sur le noyau benzénique. L'augmentation dans la densité électronique des électrons π sur le noyau aromatique se transmet à l'atome de chrome qui à son tour transfère des électrons dans les orbitales antiliantes du groupement CO.

Il faut enfin remarquer que les liaisons Cr-C-O sont rarement parfaitement alignées (tableau 6)

T A B L E A U 6

$H_{12} C_{16} O_1 S Cr$	178°	177°	177°	1° 16
$H_{15} C_{15} O_1 S Cr$	176	178	178	1° 15
$H_{15} O_{12} O_1 S Cr$	176	168	177	1° 18
	179	179	173	1° 10
$O_8 O_{11} O_5 Cr$	178	178	179	1° 15
$H_{17} O_{12} O_5 Cr$	173	173	174	2° 16
$H_{19} O_{12} O_5 Cr$	176	171	176	2°
$H_{16} O_{18} O_5 Cr$	176	179	178	2° 10
$O_8 C_{14} O_5 Cr$	175	179	173	3°

KETTLE (1965) a interprété ce résultat comme provenant de la non équivalence des deux orbitales π^* antiliantes du groupe carbonyle lorsque l'on considère leurs symétries (A_1 et E) et (A_2 et E) avec la symétrie des orbitales métalliques $A_1(s, pz, dz_2)$ et E(px, py, dyz, dxz et dx^2-y^2). L'écart à la linéarité des liaisons Cr-C-O résulterait alors de la différence dans l'occupation des deux

orbitales π^* antiliantes par les électrons du métal lorsque l'on considère les trois directions carbonyles.

V.2.5.- Conclusion.

La première partie de ce chapitre nous a permis de définir les conclusions essentielles concernant la nature des liaisons dans les benchrotrènes en utilisant essentiellement leurs longueurs déterminées aux R.X. Nous les rappellerons

- une augmentation systématique de la liaison C-C du cycle benzénique due à un transfert électronique du métal vers l'orbitale antiliante du cycle.
- une constance dans la longueur de la liaison Cr-C (cycle) cette liaison devant avoir un caractère multiple
- des liaisons Cr-C (carbonyle) et C-O variables résultant de la transmission de l'effet électronique du substituant du noyau benzène au métal lié aux groupes carbonyles.

Un dernier point n'a pas été abordé dans cette analyse des liaisons dans les benchrotrènes : l'orientation du trépied carbonyle par rapport au substrat organique. Il fera l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

III. ORIENTATION DU TRÉPIED CARBONYLE DANS LES BENCHROTRÈNES.

A l'état cristallin, les dérivés du benchrotrène présentent deux types de conformations (figure 5) : l'une dite éclipsee correspond à A où le trépied carbonyle $\text{Cr}(\text{CO})_3$ éclipse les carbones du noyau benzénique, l'autre dite décalée correspond à B où le trépied se place au milieu des liaisons C-C du cycle. Ces deux types de conformations sont les termes extrêmes, toutes les conformations intermédiaires peuvent exister.



figure 5

V.3.1.- Résultats

Les différentes conformations moléculaires déterminées par analyse structurale aux rayons X sont rassemblées dans la figure 6. On remarque que les deux dérivés hexasubstitués présentent une position décalée parfaite. Dans les trois dérivés monosubstitués (COOCH_3 , OCH_3 , COCH_3) la position du trépied est par contre éclipsee d'une manière presque parfaite dans les deux premières structures, l'éclipse se faisant dans ce cas soit sur le carbone porteur du substituant : cas du méthoxybenchrotrène, soit à 60° du carbone porteur du substituant cas du benchrotrénoate de méthyle ; l'acétylbenchrotrène adopte par contre une position intermédiaire. Enfin dans les dérivés disubstitués, seuls des complexes orthosubstitués ont été étudiés. Dans le cas des cétones, l'éclipse se fait sur le carbone porteur de la fonction phénol ou du substituant méthoxy, dans le cas des deux alcools, l'éclipse se fait sur le carbone porteur des substituants méthyle ou méthoxy.

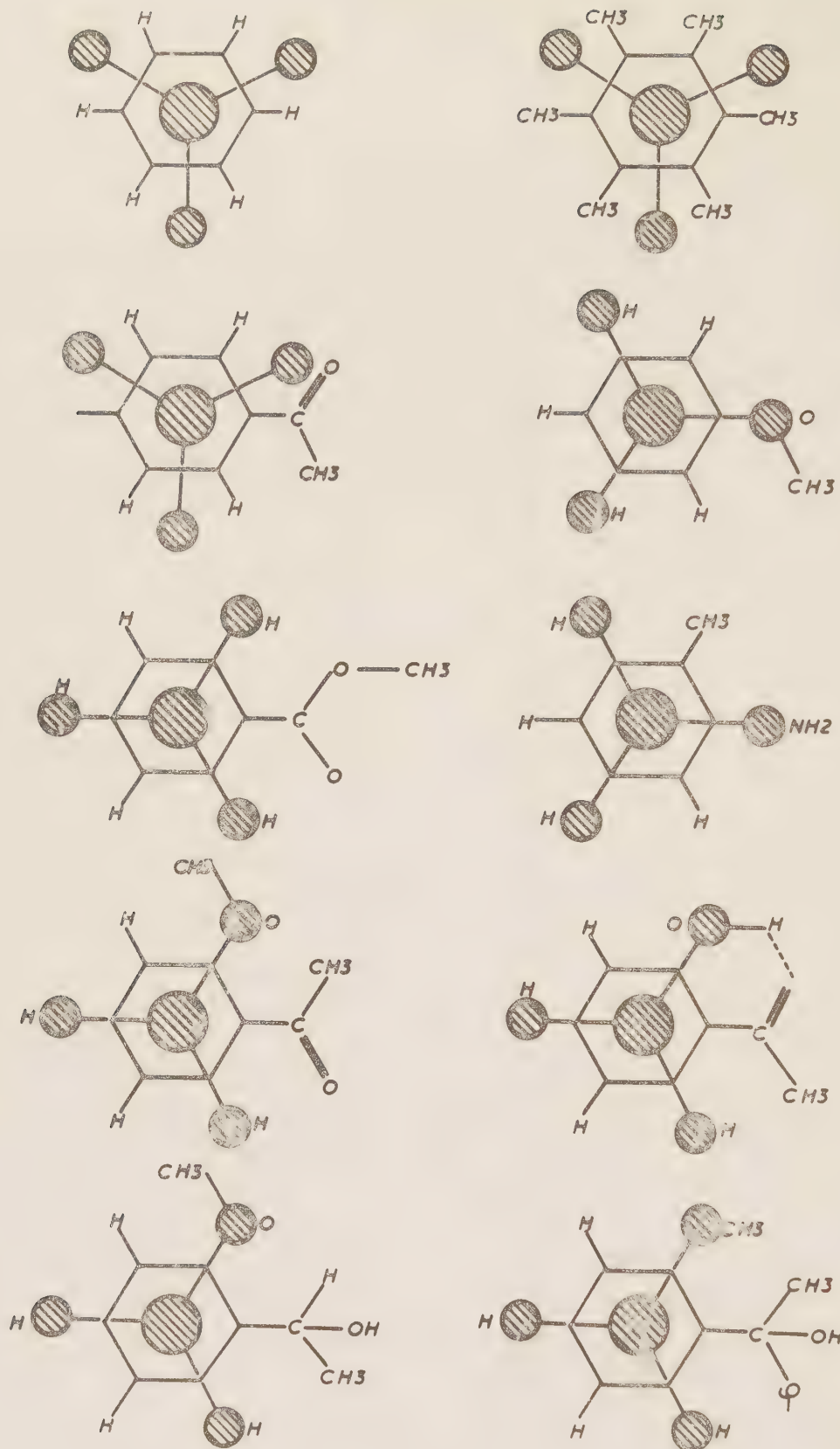


figure 6

V.3.2.- *Interprétation des résultats*

De telles conformations moléculaires, établies à l'état cristallin peuvent, à priori, être le résultat d'un compromis de différents effets que nous pouvons en première approximation ramener à trois principaux :

le champ cristallin

: l'interaction trépied - substituant

: l'influence de la nature électronique du ou des substituants sur le noyau benzène.

Une évaluation quantitative de chacun de ces effets est un problème très complexe et qui déborderait le cadre de ce travail. Pourtant la comparaison des différents résultats permet de tirer des conclusions purement qualitatives en ce qui concerne les deux premiers effets :

- le champ cristallin : s' il jouait un rôle effectif dans la conformation moléculaire, on ne devrait trouver aucune systématique dans l'orientation du trépied. Or les molécules où se trouvent un substituant OH ou OCH₃ adoptent toujours une conformation éclipsée avec éclipse sur le carbone porteur de ce radical. Dans les dérivés hexasubstitués (hydrogène ou méthyle) la conformation est toujours décalée. Une telle constance dans ces résultats permet d'avancer l'hypothèse que le champ cristallin ne joue que d'une manière très faible dans la conformation de telles molécules.

- Influences trépied - substituant : il semble également que les influences entre le trépied et les substituants soient également très faibles. Dans la plupart des structures étudiées, les substituants (COCH₃, OCH₃, CH₃, OH) sont peu volumineux et demeurent coplanaires au noyau benzénique. S' il existait une interaction effective

par exemple entre l'oxygène du groupement acétyle et l'oxygène du trépied carbonyle par répulsion dipolaire, celle-ci se traduirait par une rotation du trépied et par un écart à la planéité du radical COCH_3 par rapport au plan benzénique. Or dans la structure de l'acétylbenchrotrène (étudiée en annexe de ce chapitre) le substituant est dans le même plan que le cycle. Il en est de même dans le benchrotrénoate de méthyle où le substituant COOCH_3 est parfaitement coplanaire au noyau benzénique. Il semble donc que la conformation du substrat organique soit la même dans le complexe et dans le ligand libre lorsque le ou les substituants sont peu volumineux n'introduisant pas entre eux une contrainte stérique. Dans ce cas, les distances interatomiques entre trépied et substituant sont supérieures à $3,60 \text{ \AA}$ et toute interaction entre le trépied et le substituant doit être faible. En ce qui concerne les alcools secondaires ou tertiaires où les substituants sont plus volumineux ou dans le cas du méthoxy - acétylbenchrotrène où il y a empêchement stérique entre les deux substituants provoquant une rotation du plan acétyle d'un angle de 21° par rapport au plan benzénique, il semble pourtant que les interactions trépied substituant puissent être considérées comme négligeables car les distances sont encore de l'ordre de $3,3 \text{ \AA}$. De plus, même dans ces molécules, on trouve une systématique d'orientation du trépied qui semble donc résulter essentiellement de l'influence électronique du ou des substituants sur le noyau benzénique.

V.3.3.- Influence du substituant sur l'orientation du trépied.

V.3.3.1.- Répartition de charges par effets inductif et de conjugaison.

Deux principaux effets déterminent la répartition de charges sur les carbones d'un noyau benzénique substitué : l'effet inductif et l'effet de conjugaison. Le premier effet résulte de l'affinité électronique du substituant qui peut être plus grande ou plus petite que celle de l'hydrogène. Dans le cas d'une plus grande affinité, les électrons sont attirés par le substituant et le carbone

porteur de ce radical, devenu déficitaire, attire à son tour les électrons des autres atomes du noyau, cet effet jouant en partie sur les simples liaisons du plan benzénique et sur les six électrons aromatiques. Ce transfert de charge affecte préférentiellement les atomes en position ortho ou para.

Le deuxième effet de conjugaison, apparaît essentiellement lorsque le substituant contient un atome électronégatif et une double liaison conjuguée avec le noyau benzénique ou lorsque le substituant possède une paire d'électrons non partagés sur l'atome adjacent au noyau benzénique. Il en résulte alors des structures de résonance avec augmentation ou diminution de la densité électronique en ortho ou para.

La répartition de charges sur le noyau benzénique est le compromis de ces deux effets, avec généralement priorité à l'effet de conjugaison lorsque ce dernier est présent. Les mesures de vitesse de réaction de substitution électrophiles ont permis de classer les substituants en trois catégories.

- Les substituants tels que OH, OCH_3 , CH_3 qui activent toutes les positions du cycle mais davantage les positions ortho et para.

- Les substituants tels que Cl, Br, CH_2Cl qui désactivent toutes les positions du cycle mais désactivent moins les positions ortho et para.

- Les substituants tels que COOCH_3 , COCH_3 qui désactivent toutes les positions du cycle mais désactivent plus les positions ortho et para.

Si l'on admet, en première approximation, de décrire les liaisons métal-substrat organique en termes d'orbitales localisées σ dirigées selon les axes d'un octaèdre, il semble que les trois

orbitales intéressées dans la liaison cycle-métal pointent vers les sommets qui portent un excédent de charge négative dans l'aromatique de départ :

- Dérivés monosubstitués : Dans le cas du méthoxybenchrotrène où il y a activation des positions ortho et para, les liaisons métal cycle pointent effectivement dans ces directions. Dans le cas du benchrotrénoate de méthyle où il y a une désactivation plus forte des positions ortho et para, les liaisons pointent alors vers les sommets méta et vers le carbone porteur du substituant. Dans le cas de l'acétylbenchrotrène il semble que l'effet électronique de ce substituant ne soit pas suffisamment fort pour donner au trépied une orientation identique à celle trouvée dans le benchrotrénoate de méthyle.

- Dérivés disubstitués : Dans ce cas, l'influence directrice provient cette fois des deux substituants. Ceux-ci peuvent alors jouer d'une manière complémentaire ou concurentielle suivant leurs natures et leurs positions relatives.

- Dans le cas des complexes de l'O-méthoxy acétyl benchrotrène et de l'O-hydroxy acétyl benchrotrène, les effets des deux substituants sont complémentaires. Il y a activation des carbones situés en ortho par rapport au carbone porteur du substituant hydroxy ou méthoxy c'est à dire que l'une des liaisons métal-cycle pointe vers le carbone porteur du substituant acétyle, les deux autres liaisons se dirigeant vers les carbones situés en position méta si l'on se réfère au carbone porteur du substituant acétyle. Ce résultat correspond bien aux prévisions que l'on pouvait faire sur la répartition des charges à partir de la nature électro donneur et accepteur des deux substituants.

- Dans le cas des deux complexes disubstitués comportant une fonction alcool : le méthoxy 2 [hydroxy 1' éthyl] benchrotrène et le méthyl-2 [hydroxy 1'-phényl 1'-propyl] benchrotrène,

il est plus difficile de prévoir la répartition de charges effective. On peut admettre dans le dérivé méthoxylé que le substituant porteur de la fonction alcool joue un rôle beaucoup plus faible que le substituant méthoxy, la répartition de charges est imposée par ce substituant. L'orientation du trépied confirme cette hypothèse, l'écart à l'éclipse parfaite du carbone chargé positivement étant de 2° à 3° . En ce qui concerne le dérivé méthylé, les prévisions sont plus hasardeuses. On sait en effet que le substituant méthyle malgré une électronégativité plus élevée du carbone par rapport à celle de l'hydrogène perd des électrons au profit des carbones ortho et para, par un effet d'hyperconjugaison qui peut être décrit comme résultant d'une résonnance entre la structure où le carbone méthylé est lié au benzène par une simple liaison et la structure impliquant la rupture d'une simple liaison C-H et une liaison C=C double. Si l'on admet que le substituant porteur de la fonction alcool ne perturbe pas la distribution électronique du noyau benzénique, celle-ci est alors imposée par l'effet d'hyperconjugaison. L'orientation du trépied qui éclipse le carbone porteur du substituant méthyle, semble confirmer cette hypothèse.

- Enfin dans l'O-toluidine, les deux substituants ont même effets avec excédent de charges sur les carbones placés en ortho. Dans cette molécule, ils jouent donc concurremment mais l'effet du radical NH_2 est prépondérant et l'orientation du trépied concorde avec les précisions de répartition de charges.

Dans les réactions de complexation des ligands libres par le chrome hexacarbonyle, il semble donc que l'orientation du trépied soit bien induite par la seule influence électronique du substituant sur le noyau benzénique. La mobilisation des électrons Π dans la réaction de complexation ne semble donc pas modifier la distribution relative des charges sur le cycle puisque les liaisons métal-cycle pointent toujours vers les excédents de charges négatives prévus dans les ligands libres.

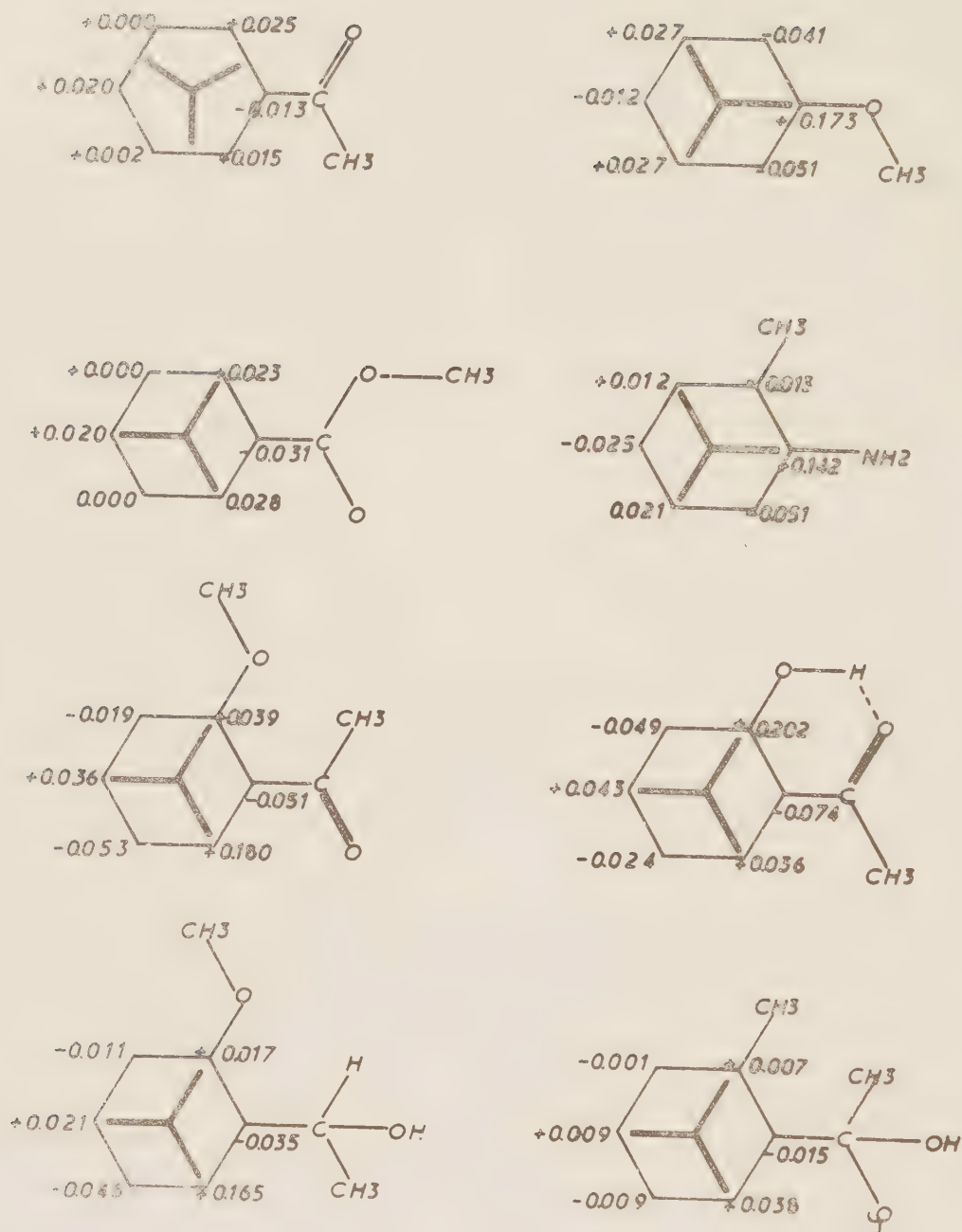


figure 7

V.3.3.2.- Répartition de charges par la méthode des orbitales moléculaires.

L'interprétation de certains résultats nous est apparue parfois délicate, dans le cas de l'alcool méthylé par exemple et même impossible dans le cas de l'acétylbencrotrène. Nous avons donc voulu vérifier, d'une manière systématique, tous les résultats obtenus en calculant dans le ligand libre la distribution de charges des carbones du cycle par la méthode des orbitales moléculaires dans l'hypothèse C.N.D.O..

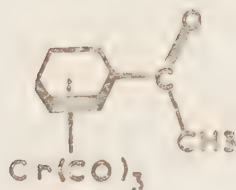
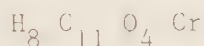
Les résultats sont rassemblés dans la figure 7 où nous avons affecté à chaque carbone du cycle la différence de charge électronique déterminée par le calcul par rapport à l'atome neutre (le signe - désigne un excédent de charge électronique). Nous avons symbolisé le trépied par trois traits représentant les projections des trois directions Cr-C-O sur le cycle.

Dans les cinq dérivés disubstitués, les résultats concordent parfaitement avec les prévisions faites précédemment. Dans les cétones hydroxylée ou méthoxylée ou dans l'O-toluidine la distribution de charges est bien imposée par les substituants OCH_3 , OH ou NH_2 et l'on observe une alternance de charges assez élevées positivement et négativement. Dans le cas de l'alcool méthylé, les charges sont beaucoup plus faibles, elles semblent pourtant suffisantes pour imposer l'orientation du trépied.

- Dans les trois complexes monosubstitués, seul le méthoxybencrotrène présente une alternance franche de charges positives et négatives. Dans le bencrotrénoate de méthyle, on observe une distribution symétrique des charges positives et nulles en ortho et méta et para mais le substituant est lui même presque symétrique avec deux oxygènes sur le carbone adjacent au benzène. Si l'on considère la différence de charge électronique des deux carbones C1 et C4, l'orientation du trépied concorde bien avec l'existence d'une liaison

métal-cycle la plus favorable. Par contre dans l'acétylbenchrotrène le calcul des répartitions de charges ne fait apparaitre qu'un seul atome chargé négativement. On aurait pu s'attendre à une conformation identique à celle du benchrotrènoate de méthyle mais il faut observer dans ce cas une dissymétrie beaucoup plus élevée des charges des carbones placés en ortho. Cette dissymétrie est peut être suffisante pour expliquer la position décalée du trépied. L'acétylbenchrotrène ne serait donc pas une exception à la systématique de conformation du trépied carbonyle dans les molécules de benchrotrène. Seul un calcul de la variation de l'énergie de conformation de la molécule en fonction de l'orientation du trépied permettrait de démontrer ce dernier résultat. Ce calcul est actuellement en cours.

V.4.- STRUCTURE CRISTALLINE DE L'ACETYLBNCHROTRENE



V.4.1.- Données expérimentales et résolution de la structure

L'acétylbenzochromène cristallise dans l'holoèdrie du système monoclinique avec les paramètres suivants :

$$a = 7,95 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad b = 19,11 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad c = 7,28 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$\beta = 96^\circ 30' \pm 15' \quad v = 1099 \text{ \AA}^3 \quad d_{\text{cal}} = 1,392 \quad Z = 4$$

Les conditions de présence des réflexions sur $0k0$: $k=2n$ et sur $h0l$: $l=2n$ correspondant au seul groupe d'espace $P2_1/C$ n° 14 des Tables Internationales.

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur diffractomètre automatique en utilisant le rayonnement $\text{K}\alpha$ du cuivre. Sur les 1500 réflexions enregistrées 900 ont été retenues pour la résolution de la structure satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0,15$. Elles ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. Les phénomènes d'absorption ont été négligés étant donné la petite taille du cristal.

L'interprétation des pics relevés sur les sections de la fonction de PATTERSON a permis de placer l'atome de chrome dans la

Coordonnées fractionnaires et agitation thermique des atomes de l'acétylbencitrène

	x	$10^5 \sigma_x$	y	$10^5 \sigma_y$	z	$10^5 \sigma_z$	$B(\text{\AA}^2)$	σ_B
CR	0.18781	22	0.11539	7	0.33399	25	3.184	0.011
CI	0.18175	191	0.00178	60	0.26308	239	4.268	0.070
CII	0.30465	188	0.03357	67	0.17048	207	4.338	0.067
CIII	0.96736	178	0.08524	51	0.14489	218	3.489	0.070
CIV	0.01122	163	0.02651	58	0.25695	165	3.791	0.067
CV	0.08711	212	0.11715	59	0.04195	231	4.062	0.068
CVI	0.25412	206	0.09083	57	0.05336	234	4.213	0.072
CVII	0.26880	207	0.20475	77	0.31707	246	4.706	0.068
CVIII	0.79460	251	0.11127	74	0.13902	308	5.593	0.068
CIX	0.73672	342	0.17856	105	0.02635	456	7.547	0.069
CX	0.35808	228	0.10376	64	0.52009	265	4.579	0.073
CXI	0.05435	188	0.14600	55	0.50273	185	3.858	0.070
OI	0.69336	280	0.08161	79	0.23431	346	8.285	0.050
OII	0.32092	205	0.26159	54	0.30846	258	6.500	0.052
OIII	0.46895	218	0.09464	56	0.63864	265	6.708	0.054
OIV	0.96644	189	0.16430	53	0.60805	225	5.926	0.050

maille. L'affinement des coordonnées de cet atome par une méthode de moindres carrés a conduit au facteur résiduel $R=0,394$. Des sections de la densité électronique ont permis de localiser le reste de la molécule. L'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotropes et individuels de l'ensemble du motif conduit au facteur résiduel $R=0,087$. Le tableau 7 donne les valeurs des coordonnées fractionnaires avec leurs écarts type et les facteurs d'agitation thermique.

V.4.2.- Conformation moléculaire, empilement cristallin

La conformation de la molécule de l'acétylbenchrotrène est reproduite sur la figure 5 qui représente une projection des atomes sur le plan moyen défini par le noyau benzénique.

Le substrat constitué par le noyau benzénique et le substituant acétyle est plan. Compte tenu de l'écart type moyen sur les coordonnées atomiques de l'ordre de $0,025 \text{ \AA}$, les distances des atomes au plan moyen benzénique ne sont pas suffisamment significatives pour admettre une rotation du substituant qui résulterait d'une interaction avec le trépied carbonyle. L'examen des distances C-C du cycle montre que la présence du coordina^t Cr(CO)₃ n'introduit pas de symétrie ternaire. La valeur moyenne C-C est de $1,41 \text{ \AA}$ et correspond bien à celle trouvée dans les autres dérivés du benchrotrène. La distance C=O de $1,26 \text{ \AA}$ est caractéristique d'une fonction cétone.

Le trépied carbonyle est bien centré sur le noyau benzénique. Les distances Cr-C (cycles) sont comprises entre $2,18$ et $2,23 \text{ \AA}$. Les angles entre les plans définis par les trois carbones ou les trois oxygènes du trépied avec le plan moyen du cycle sont de 178° et 179° . Ils sont donc, à la précision des résultats près, parallèles. L'atome de chrome est distant du cycle de $1,71 \text{ \AA}$ valeur moyenne trouvée dans les benchrotrènes. La géométrie du trépied est en parfait accord avec la coordinence octaédrique de l'atome de chrome, les angles C-Cr-C

sont en effet de 86° , 89° et 89° . Les distances $C\equiv O$ de 1,15 1,17 et 1,16 Å correspondent à une liaison hybride entre une double et une triple liaison, les longueurs $Cr-O$ demeurent constantes à 2,98 Å.

L'orientation du trépied carbonyle par rapport au substrat aromatique est donnée sur la figure 5 . Les projections des vecteurs $O\equiv C-Cr$ forment avec les projections des liaisons $Cr-C$ (cycle) des angles de 29° , 31° et 31° . Le trépied carbonyle adopte donc une position décalée par rapport au noyau benzénique. Ce résultat est à priori surprenant si l'on tient compte du fait que dans les dérivés du benchrotrène l'orientation du trépied est telle que les vecteurs $O\equiv C-Cr$ pointent toujours vers les régions de densité électronique maxima. Le substituant $COCH_3$ désactive toutes les positions du cycle mais d'avantage les positions ortho et para; l'orientation attendue du trépied était donc celle déjà trouvée dans le benchrotrénoate de méthyle, c'est à dire : éclipse des carbones situés en ortho du carbone porteur du substituant. Mais le calcul des répartitions de charges sur le ligand libre fait apparaître une dissymétrie importante des charges sur les carbones situés en ortho du substituant. Il en résulte que le trépied ne peut adopter une position éclipse.

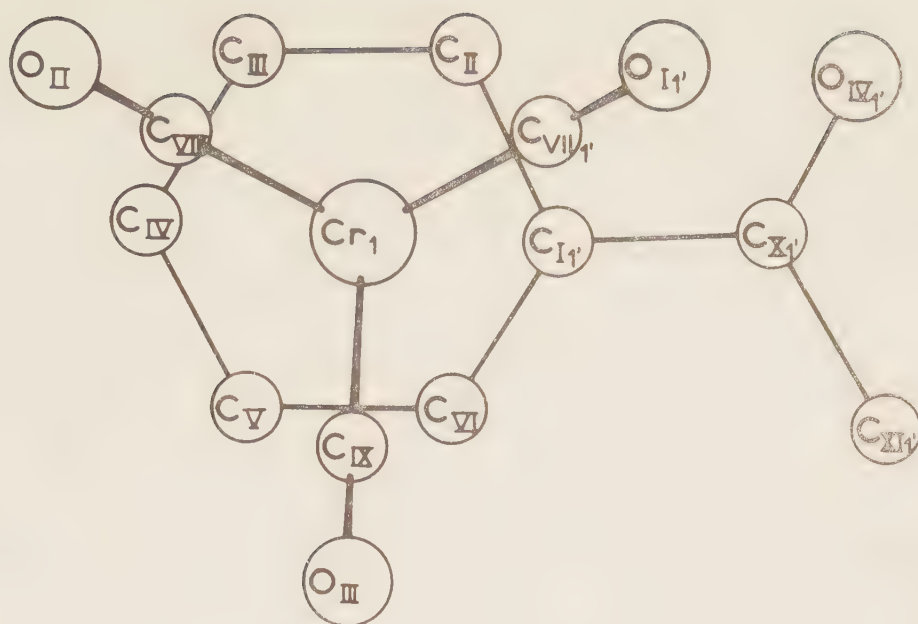


figure 5

T A B L E A U 8

Distances interatomiques de l'acétylbenchrotrène

		dÅ	σÅ			dÅ	σÅ
CI	CII	1,408	0,016	Cr	CV	2,217	0,017
CII	CIII	1,428	0,020	Cr	CVI	2,186	0,016
CIII	CIV	1,386	0,022	Cr	CVII	1,807	0,015
CIV	CV	1,417	0,019	Cr	CVIII	1,815	0,018
CV	CVI	1,409	0,023	Cr	CIX	1,833	0,015
CVI	CI	1,413	0,022	Cr	OI	2,954	0,016
CI	CX	1,453	0,024	Cr	OII	2,987	0,017
CXI	CX	1,566	0,029	Cr	OIII	2,999	0,012
CX	OIV	1,258	0,031	CVII	OI	1,148	0,022
Cr	CI	2,176	0,014	CVIII	OII	1,173	0,024
Cr	CII	2,231	0,012	CIX	OIII	1,166	0,019
Cr	CIII	2,230	0,012	OI	OIV	3,644	0,026
Cr	CIV	2,229	0,014				

TABLEAU 9

Angles de liaison de l'acétylbenchrotrène

CI	CII	CIII	116,9	1,1	Cr	CVIII	OII	178,3	1,5
CII	CIII	CIV	123,7	1,3	Cr	CIX	OIII	179,2	1,5
CIII	CIV	CV	117,7	1,3	CIX	Cr	CVIII	85,9	0,7
CIV	CV	CVI	120,7	1,3	CIX	Cr	CVII	88,9	0,7
CV	CVI	CI	119,8	1,3	CVII	Cr	CVIII	88,5	0,7
CVI	CI	CII	121,0	1,2	OIII	Cr	OII	86,1	0,4
CI	Cr	CII	37,2	0,5	OIII	Cr	OI	89,3	0,4
CII	Cr	CIII	37,3	0,5	OI	Cr	OII	89,4	0,4
CIII	Cr	CIV	36,2	0,5	CII	CI	CX	117,4	1,3
CIV	Cr	CV	37,2	0,5	CVI	CI	CX	121,6	1,3
CV	Cr	CVI	37,3	0,5	CI	CX	CXI	121,0	1,7
CVI	Cr	CI	37,8	0,5	CI	CX	OIV	119,0	1,7
Cr	CVII	OI	178,3	1,3	CXI	CX	OIV	119,8	1,9

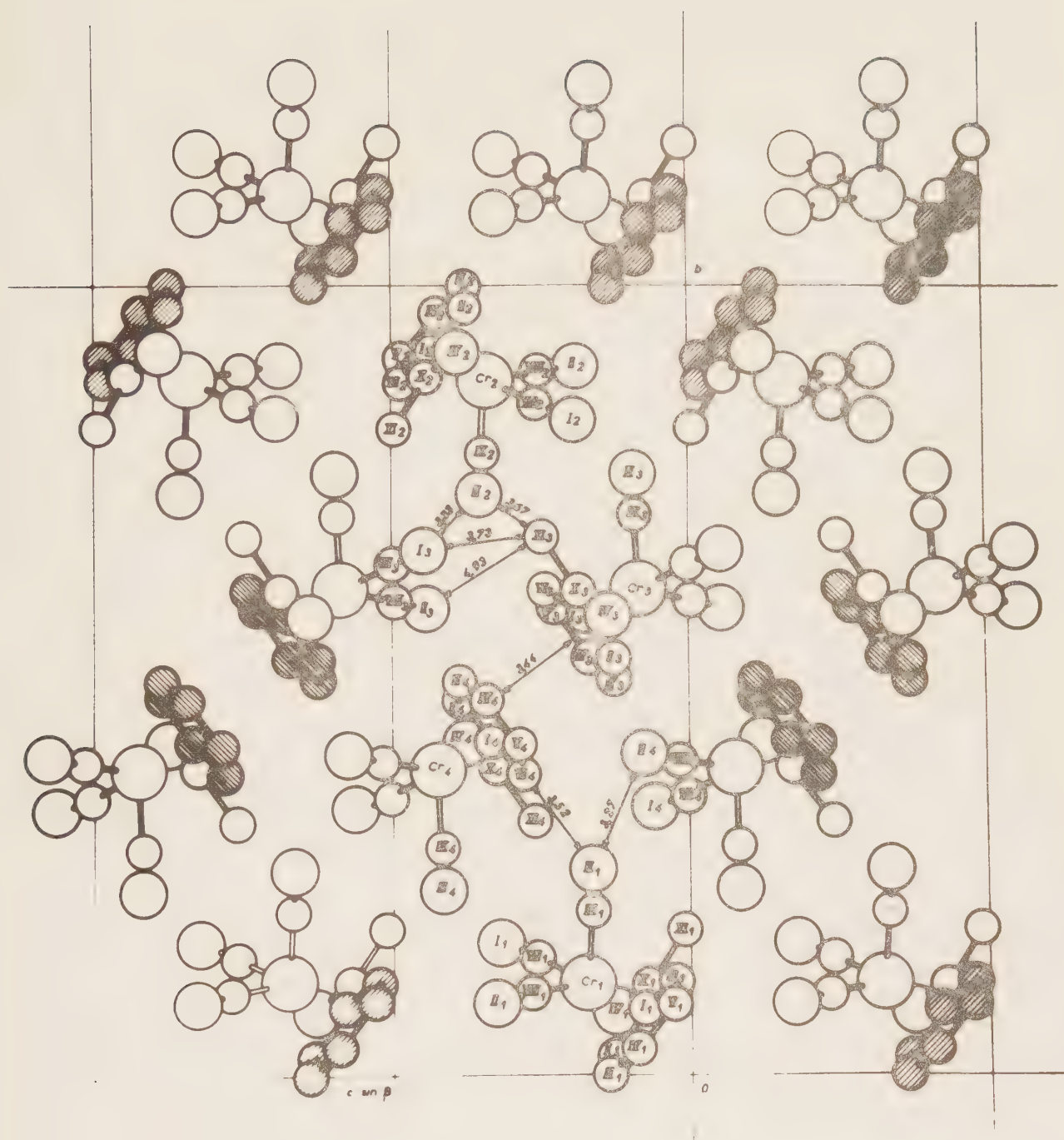
TABLEAU 10

Equation du plan moyen benzénique

$$0.59605x + 2.04441y + 2.57862z = 5.76420$$

Distance des atomes au plan moyen

CI	-0,017	CVII	2,770	OI	3,460
CII	0,025	CVIII	2,819	OII	3,513
CIII	0,013	CIX	2,789	OIII	3,451
CIV	-0,002	CX	0,041	OIV	0,069
CV	-0,004	CXI	0,133	Cr	1,704
CVI	-0,014				



Structure de l'acétylbenzochrotrène

figure 6

BIBLIOGRAPHIE

BAILEY M.F. et DAHL L.F., *Inorg. Chem.* (1965) 4, 1314

BAILEY M.F. et DAHL L.F., *Inorg. Chem.* (1965) 4, 1298

BROWN D.A. et RAJU J.R., *J. Chem. Soc.* (1966) 1617

BROWN D.A. et CARROLL D.G., *J. Chem. Soc. (A)* (1965) 2822

BROWN D.A. et SLOAN H., *J. Chem. Soc.* (1962) 3849

BROWN D.A., *J. Chem. Soc.* (1963) 4389

BROWN D.A., *Transition métal chemistry* (1966) Vol. 3, Marcel Decker, Inc, New York.

CARTER O.L., Mc PHAIL A.T. et SIM G.A., *J. Chem. Soc.* (1967) (A) 1619-1626

CARTER O.L., Mc PHAIL A.T. et SIM G.A., *J. Chem. Soc.* (1966) (A) 822

CARTER O.L., Mc PHAIL A.T. et SIM G.A., *J. Chem. Soc.* (1967) (A) 228

CARTER O.L., Mc PHAIL A.T. et SIM G.A., *J. Chem. Soc.* (1968) (A) 1866

COTTON F.A., WING R.M., *Inorg. Chem.* (1965) 4, 314

COTTON F.A., DOLLASE W.A. et WOOD J.S., *J. Am. Chem. Soc.* (1963), 85, 1543

COTTON F.A. et RICHARDSON D.C., *Inorg. Chem.* (1966) 5, 1851

COULSON C.A., *Proc. Roy. Soc.* (1939) (A) 169, 413

DUSAUSOY Y., PROTAS J., BESANCON J. et TIROUFLET J., *C. R. Acad. Sci. Paris* (1970) 270, C, 1792-94

DUSAUSOY Y., PROTAS J., BESANCON J. et TIROUFLET J., *C. R. Acad. Sci. Paris* (1970) 271, C, 1070-72

DUSAUSOY Y., PROTAS J. et BESANCON J., *C. R. Acad. Sci. Paris* (1971) 272, B, 282-85

DUSAUSOY Y., GUILARD R., PROTAS J. et TIROUFLET J., *C. R. Acad. Sci. Paris* (1971) 272, C, 2134

DUSAUSOY Y., GUILARD R. et PROTAS J., *C. R. Acad. Sci. Paris* (1971) 273, C, 228-230

DUSAUSOY Y., PROTAS J. et BESANCON J., *C. R. Acad. Sci. Paris* (1972) sous presse

FALK H. et HALLER G., *Monatsch. Chem. Osterr.* (1968) 99, n°3, p. 1103-1110

FISCHER R.D., *Chem. Ber.* (1960) 93, 165

FISCHER E.O. et HAFNER W., *Z. Anorg. Chem.* (1956) 286, 146

GRACEY D.E.F., JACKSON W.R., JENNINGS W.B., RENNISON S.C. et SPRATT R., *Chemical Communication* (1968) 8, 231

HAALAND A., *Acta Chem. Scand.* (1965) 19, 41

HUTTNER G., FISCHER E.O., FISCHER R.D., CARTER O.L., Mc PHAIL A.T. et SIM G.A., *J. Organometal. Chem.* (1966) 6, 288-291

JELLINEK F., *Nature* (1960) 187, 871

JELLINEK F., *J. Organometal. Chem.* (1963) 1, 143

KETTLE S.F.A., *Inorg. Chem.* (1965) 4, 1661

KLOPMAN G. et NOACK K., *Inorg. Chem.* (1968) 7, n°3, 579

KUNZ V. et NOWACKI W., *Helvet Chimica Acta* (1967) 106, 1052

Mc FARLANE et GRIM S.O., *J. Organometal Chem.* (1960) 5, 147-154

MUIR K.W. FERGUSON G. et SIM G.A., (1968) *J. Chem. Soc. (B)* 467

SIM G.A., *Ann. Rev. Phys. Chem.* (1967) 18, 57

STROHMEIER W., *Chem. Ber.* (1961) 94, 2490

STROHMEIER W. et HELLMANN H., *Ber. Bunsenger* (1964) 68, 481

STROHMEIER W. et HELLMANN H., *Ber. Bunsenger* (1963) 67, 190

STROHMEIER W., LIPTAY W. et HELLMANN H., *Ber. Bunsenger Physik Chem.*
(1964) 68, 91

CONCLUSION

Les méthodes utilisées par les chimistes pour déterminer les configurations et les conformations moléculaires sont toujours très délicates. Elles utilisent des techniques physico-chimiques ou font appel à des règles empiriques éprouvées pour certaines séries de produit et dont l'application à d'autres séries amènent certaines réserves. Le problème se pose pour la série métallo-cénique étudiée. L'étude radiocristallographique de neuf complexes benzène, thiophène ou tropilidène chrome tricarbonyle a permis de répondre sans ambiguïté au problème de la configuration relative ou absolue de ces molécules et elle a apporté d'autres éléments strictement conformationnels souvent inaccessibles par d'autres techniques d'analyse. Les résultats intéressent les alcools secondaires benchrotréniques, les alcools tertiaires benchrotréniques et les complexes thiophénotropilidéniques chrome tricarbonyle.

1.- ALCOOLS SECONDAIRES BENCHROTRENIQUES

L'étude radiocristallographique de l'alcool secondaire : méthoxy 2 [hydroxy 1' éthyl] benchrotrène et des cétones : O-méthoxy acétyl benchrotrène et O-hydroxy acétyl benchrotrène a permis :

1.1.- de confirmer la configuration absolue de l'énantiomère dextrogyre de la forme F 70°C de cet alcool : (1R) méthoxy 2 [(S) hydroxy 1' éthyl] benchrotrène.

1.2.- de montrer que l'inversion de stéréospécificité entre la cétone hydroxylée et la cétone méthoxylée observée expérimentalement dans la synthèse magnésienne ou la réduction par les hydrures, résulte bien de la conformation privilégiée spécifique de chacune des

cétones. Pour la cétone hydroxylée, la conformation est imposée par la chélation, pour la cétone méthoxylée, elle est déterminée par la répulsion dipolaire entre les deux oxygènes des substituants. Cette inversion de stéréospécificité ne concerne donc pas les complexes de transition.

I.3.- d'apporter une nouvelle donnée structurale dans la conformation moléculaire de la cétone méthoxylée : la rotation du substituant acétyle par rapport au plan benzénique, rotation due à l'empêchement stérique entre le groupement CH₃ et l'oxygène du groupe méthoxy. Ce résultat peut expliquer la différence de stéréospécificité entre les deux cétones étudiées.

II.- ALCOOLS TERTIAIRES BENCHROTRENIQUES PORTANT UN NOYAU ϕ SUR LE CARBONE ASYMETRIQUE

L'étude cristallographique des deux formes diastéréoisomères F 89°C et F 163°C du méthyl 2 [hydroxy - 1' phényl 1' propyl] benchrotrène a permis

II.1.- de vérifier les configurations relatives avancées par voie de raisonnement physico-chimique. Pour la forme F=163°C (minoritaire) les configurations des deux énantiomères sont

(1R) méthyl 2 [(S) hydroxy - 1' - phényl - 1' propyl] Bct
ou (1S) méthyl 2 [(R) hydroxy - 1' - phényl - 1' propyl] Bct

II.2.- de définir deux aspects conformationnels importants pour l'interprétation des spectres R.M.N. l'orientation du trépied carbonyle et celle du groupe phényle par rapport au substituant situé en ortho du carbone porteur de la fonction alcool. Ces orientations permettent d'expliquer les déplacements chimiques observés pour le proton H1 et ceux du groupement CH₃ situés en ortho du carbone fonctionnel.

II.3.- de préciser la position endo du groupement hydroxyle dans les deux diastéréoisomères. Cette position est compatible avec l'existence d'une liaison entre le groupement OH et le coordina-
 $\text{Cr}(\text{CO})_3$ se traduisant par une bande caractéristique en infrarouge.

III.- LES CYCLES THIOPHENIQUES ET TROPILIDENIQUES COMPLEXES PAR LE CHROME HEXACARBONYLE

Les résultats obtenus à partir de l'étude cristalline permettent tout d'abord de préciser les conclusions des spectres R.M.N. les plus indiscutables. Ils concernent :

III.1.- le site de complexation (thiophénique ou tropilidénique).

III.2.- la position 4, 6 ou 8H du carbone tétraédrique du cycle tropilidénique.

III.3.- la configuration exo du groupement méthyle porté par le carbone asymétrique.

L'étude radiocristallographique renseigne sur d'autres éléments strictement conformationnels :

III.4.- l'orientation du trépied carbonyle.

III.5.- les modifications de conformations des cycles thiophéniques et tropilidéniques en présence du coordina-
 $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

III.6.- les longueurs de liaison chrome-cycle dans les dérivés thiophéno [b] . Celles-ci montrent que l'une des trois attaches de coordination est plus faible. Ce point est un argument en faveur de l'hypothèse avancée par GUILARD pour expliquer l'isomérisation obtenue au cours de la réaction de complexation.

IV.- LES LIAISONS ET L'ORIENTATION DU TRÉPIED CARBONYLE DANS LES DERIVES DU BENCHRÔTRENE

L'examen des longueurs des liaisons interatomiques et l'orientation du trépied carbonyle dans les différentes structures déterminées dans ce travail permettent de tirer les conclusions suivantes :

IV.1.- une diminution systématique de l'ordre de la liaison C-C du cycle benzénique due à la mobilisation des électrons π et à un transfert en retour du métal vers les orbitales antiliantes du cycle.

IV.2.- une longueur métal-carbone (cycle) constante et égale à 2,24 Å, indépendante de la nature des substituants sur le noyau benzénique.

IV.3.- une complémentarité des ordres des liaisons Cr-C et C-O, la distance interatomique Cr-O restant sensiblement constante et égale à 2,98 Å. La variation des longueurs Cr-C et C-O est fonction de la nature du substituant sur le noyau benzénique.

IV.4.- les résultats concernant l'orientation du trépied carbonyle mettent en évidence une systématique de conformation qui résulte uniquement de la répartition de charges sur les six atomes de carbone du cycle. Les trois vecteurs O-C-Cr pointent toujours vers les régions du cycle possédant un excédent de charges électroniques. L'acétylbenchrotrène ne semble pas être une exception à cette systématique.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
--------------------	---

I.- TECHNIQUES ET METHODES UTILISEES

I.1.- Enregistrement et mesure des intensités diffractées..	10
I.2.- Corrections apportées aux intensités diffractées.....	11
I.3.- Détermination des structures cristallines.....	12
I.4.- Précision des résultats.....	13

II.- CONFIGURATIONS DES CENTRES D'ASYMETRIE DANS UNE FAMILLE D'ALCOOLS SECONDAIRES BENCHROTRENIQUES

II.1.- Introduction.....	18
II.2.- Structure de l'O-méthoxy hydroxy-1'-éthyl Bct.....	25
II.3.- Structure de l'O-méthoxy acétyl benchrotrène.....	48
II.4.- Structure de l'O-hydroxy acétyl benchrotrène.....	59
II.5.- Conclusion.....	67

III.- CONFIGURATIONS RELATIVES D'ALCOOLS TERTIAIRES BENCHROTRENIQUES PORTANT UN NOYAU BENZENIQUE SUR LE CARBONE FONCTIONNEL

III.1.- Introduction.....	72
III.2.- Structures cristallines des deux alcools diastéréo- isomères racémiques du méthyl-2 [hydroxy-1'-phényl 1' propyl] Bct.....	82
III.3.- Conclusion.....	103

IV.- CONFORMATIONS ET CONFIGURATIONS MOLECULAIRES DES (X-H CYCLO-
HEPTA [b] ET [c] THIOPHENE) CHROME TRICARBONYLE

IV.1.- Introduction.....	108
IV.2. Interprétations des spectres R.M.N.....	112
IV.3.- Structure cristalline du (1-3, 3a, 8a-n) (diméthyl- 5,7 4H-cyclohepta [c] thiophène) chrome tricarbonyle	118
IV.4.- Structure cristalline du (3a, 4-8, 8a-n)-(triméthyl- 5, 7, 8 8H cyclohepta [b] thiophène) chrome tricar- bonyle.....	130
IV.5.- Structure cristalline du (3a, 4-8, 8a-n) (triméthyl- 4,5,7 4H-cyclohepta [b] thiophène) chrome tricarbo- nyle.....	142
IV.6.- Relations entre les distances métal-cycle et les mécanismes de la réaction de complexation.....	155
IV.7. Conclusion.....	160

V.- LES LIAISONS INTERATOMIQUES ET L'ORIENTATION DU TREPIED
CARBONYLE DANS LES DERIVES DU BENCHROTRENE

V.1.- Introduction.....	166
V.2.- Les liaisons interatomiques dans les benchrotrènes...	166
V.3.- L'orientation du trépied carbonyle dans les benchro- trènes.....	185
V.4.- Structure cristalline de l'acétylbenchrotrène.....	195

CONCLUSION GENERALE.....	205
--------------------------	-----

NOM : DUSAUSOY Yves

Nature de la Thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

Titre de la Thèse : Conformations et configurations moléculaires
de dérivés du benzène-thiophène ou tropilidène
chrome tricarbonyle

Vu, Approuvé et Permis d'imprimer

Nancy, le

Le Président du Conseil
Scientifique de l'Université
de NANCY I,

Le Président du Conseil
de l'Université de NANCY I,

G. ROCCI

J. R. HELLUY

